

ÜBER DIE KOMPLEXBILDUNG DES NATRIUM -  
MOLYBDATES MIT ORTHOTELLURSÄURE IN  
LÖSUNGEN VERSCHIEDENER AZIDIFIKATIONEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

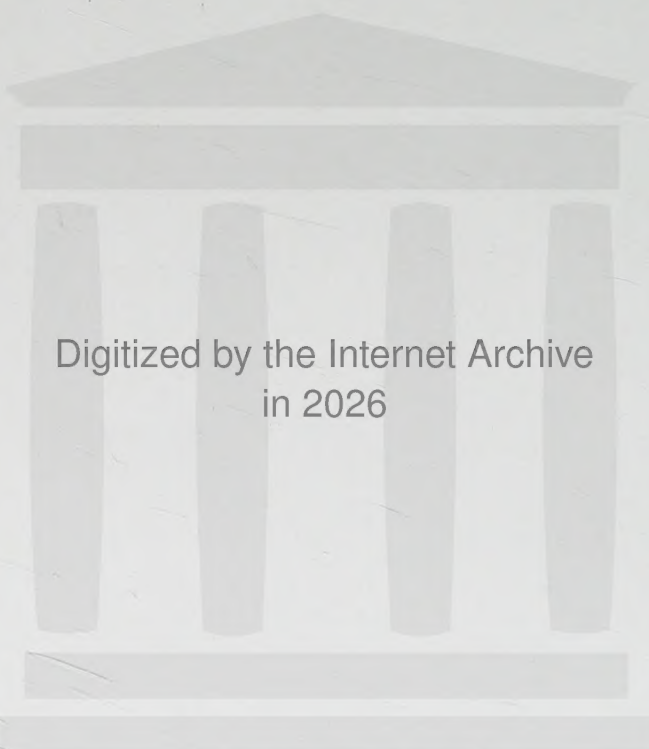
der Freien Universität Berlin

1964

vorgelegt von

HELGA SCHROTH

aus Berlin



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41550805\\_0099](https://archive.org/details/IA41550805_0099)

ÜBER DIE KOMPLEXBILDUNG DES NATRIUM -  
MOLYBDATES MIT ORTHOTELLURSÄURE IN  
LÖSUNGEN VERSCHIEDENER AZIDIFIKATIONEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

HELGA SCHROTH

aus Berlin

- 1.Gutachter : Prof.Dr.K.F. Jahr  
2.Gutachter : Prof.Dr.W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung : 16.6.1964

Tag der Promotion:

29. Juli 1964



Meinen Eltern gewidmet



## Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                    | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| I. Einleitung                                                                                      | 1     |
| a) Problemstellung der Arbeit                                                                      | 1     |
| b) Grundlagen der Salzkryoskopie                                                                   | 4     |
| II. Die kryoskopische Messung                                                                      | 8     |
| a) Prinzipielles                                                                                   | 8     |
| b) Die Meßapparatur                                                                                | 9     |
| 1) Das kryoskopische Meß-<br>gefäß                                                                 | 9     |
| 2) Die Temperaturmessung                                                                           | 12    |
| 3) Die Eichung des Thermistors                                                                     | 14    |
| III. Bisherige Untersuchungsergebnisse<br>salzkryoskopischer Untersuchungen<br>an Molybdatlösungen | 20    |
| IV. Über die Konzentrationsabhängig-<br>keit des Kondensationsgrades in<br>sauren Molybdatlösungen | 24    |
| 1) Ausführung der Messungen                                                                        | 24    |
| a) Die Berücksichtigung der $[H^+]$                                                                | 25    |
| b) die analytische Konzen-<br>trationsbestimmung                                                   | 26    |
| 2) Die Auswertung der Messungen                                                                    | 29    |
| 3) Die Bestimmung von $K_0$ für<br>das Glaubersalz-Eis-Eutektikum                                  | 30    |

|                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4) Die Messungen und ihre<br>Ergebnisse                                                                            | 31 |
| V. Die Komplexbildung des Natriummolyb-<br>dates mit Orthotellursäure in Lösungen<br>verschiedener Azidifikationen | 35 |
| 1) Die Ausführung der Messungen                                                                                    | 35 |
| 2) Die Messungen und ihre Er-<br>gebnisse                                                                          | 37 |
| 3) Diskussion der Meßergebnisse                                                                                    | 44 |
| VI. Fehlerbetrachtung                                                                                              | 55 |
| VII. Zusammenfassung                                                                                               | 57 |
| VIII. Literaturverzeichnis                                                                                         | 59 |
| IX. Tabellenanhang                                                                                                 | 60 |

## I. Einleitung

### a) Problemstellung der Arbeit

Säuert man eine Molybdatlösung an, so treten die Molybationen unter Wasserabspaltung zu komplexen Anionen zusammen. Obwohl diese Kondensationsvorgänge bereits mit Hilfe der verschiedensten physikalischen und chemischen Methoden eingehend untersucht wurden, ist die Struktur der in Lösung vorliegenden Polymolybationen noch ungeklärt. Die große Schwierigkeit bei der Strukturermittlung besteht darin, dass in den Molybdatlösungen verschiedenen Säuregrades offensichtlich jeweils mehrere Polyanionenarten nebeneinander vorliegen. Erschwerend kommt ferner hinzu, dass der Kondensationsgrad der Polymolybationen nicht nur von der Konzentration der Wasserstoffionen, sondern auch von der Konzentration der Molybationen selbst abhängig ist. Die Untersuchung einer Polymolybationen-Lösung mit Hilfe physikalischer Methoden ergibt stets eine Summe der gemessenen physikalischen Eigenschaften sämtlicher vorhandener Ionenarten. So läßt sich z.B. die Zahl der Anionen in einer sauren Molybdatlösung exakt bestimmen; aber aus dem ermittelten Zahlenwert läßt sich nicht der wahre Kondensationsgrad  $p$  der Polymolybationen berechnen, sondern nur ein mittlerer Kondensationsgrad:

$$\bar{p} = \frac{\sum n_i \cdot p_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

$n_i$  = Zahl der Teilchen des Kondensationsgrades  $p_i$

Von K.F.Jahr und Mitarbeitern wurde in neuerer Zeit versucht, durch chemische Reaktionen, und zwar durch Komplexbildungsvorgänge, nachzuweisen, welche Polyanionenarten bei verschiedenen Säuregraden in sauren Molybdatlösungen nebeneinander vorliegen. Diese Untersuchungen gestatteten bisher zwar nur einen qualitativen Nachweis für bestimmte Teilchenarten; sie gaben aber in Verbindung mit den Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden bereits sehr wertvolle Hinweise auf die komplizierte Zusammensetzung dieser Lösungen. So konnte von M. Groß <sup>1)</sup> und E.Gegner <sup>2)</sup> durch den Nachweis der Bildung von Komplexverbindungen zwischen Polymolybdatationen und Orthotellursäure gezeigt werden, wie weit sich der Beständigkeitsbereich von hexameren und heptameren Molybdatationen in Abhängigkeit vom Säuregrad <sup>+)</sup> erstreckt. Von Ch.Thieme <sup>3)</sup> wurde der Nachweis erbracht, dass dodekamere Molybdatationen bereits

---

<sup>+)</sup>  Der Säuregrad einer Polymolybdatlösung wird gewöhnlich durch den Begriff "Azidifikation", d.i. das molare Verhältnis  $H^+ : MoO_4^{2-}$ , charakterisiert.

in Lösungen der Azidifikation 1,50 im Gleichgewicht vorliegen. Bemerkenswert ist, dass sich nach M.Groß <sup>1)</sup> und E.Gegner <sup>2)</sup> z.B. in Molybdatlösungen der Azidifikation 1,14 bei Zugabe von Orthotellursäure nacheinander Komplexe mit dem Tellur : Molybdän-Verhältnis 1:7 und 1:6 bilden. Das läßt auf eine gleichzeitige Anwesenheit von heptameren und hexameren Molybdatationen in diesen Lösungen schließen. Über die Beständigkeit der verschiedenen Komplexverbindungen der Polymolybdatationen in Lösung ist bisher nichts bekannt.

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, die von M.Groß durch Leitfähigkeitstitrationen nachgewiesenen Komplexverbindungen zwischen Polymolybdatationen und Orthotellursäure mit der Methode der Salzkryoskopie nachzuprüfen. Ferner soll Auskunft über die Beständigkeit der jeweiligen Komplexverbindungen gegeben werden.

## b) Die Grundlagen der Salzkryoskopie

Da in dieser Arbeit salzkryoskopische Untersuchungen durchgeführt werden, ist es angebracht, einige grundlegende Betrachtungen über die Methode der Salzkryoskopie anzustellen.

Bekanntlich erniedrigt sich der Gefrierpunkt eines reinen Lösungsmittels bei Zugabe eines Fremdstoffes. Die Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T$  ist der Zahl der in einer bestimmten Volumeneinheit gelösten aktiven Teilchen proportional:

$$\Delta T = K \frac{n}{V} \quad (2. \text{Raoult'sches Gesetz}) \quad (2)$$

Die Zahl der gelösten Teilchen eines Stoffes kann aus der Meßgröße  $\Delta T$  errechnet werden, da der Proportionalitätsfaktor  $K$  (molare Gefrierpunktserniedrigung) für jedes Lösungsmittel eine charakteristische Konstante darstellt. Diese kann empirisch mit einer Testsubstanz ermittelt oder rechnerisch aus der spezifischen Schmelzwärme  $L$  und der Schmelztemperatur  $T$  bestimmt werden:

$$K = \frac{R \cdot T^2}{1000 \cdot L} \quad (\text{van't Hoff'sche Gleichung}) \quad (3)$$

Nach R.Loewenherz<sup>4)</sup>, sowie E.Cornec und N.Müller<sup>5)</sup> gelten die Raoult-van't Hoff'schen Gesetze nicht nur für reine Lösungsmittel, sondern auch für Salzhydratschmelzen

und schmelzende Kryohydrate.

Die Teilchenzahlbestimmung in diesen Lösungsmittelsystemen, die sog. Salzkryoskopie, hat sich als äußerst vorteilhaft erwiesen.

In salzkryoskopischen Lösungsmitteln bewirken nur lösungsfremde Ionen eine Schmelzpunktsdepression. Für die Untersuchung von anorganischen Verbindungen ist das gegenüber der Kryoskopie in rein wässriger Lösung ein entscheidender Vorteil; denn man kann durch geeignete Auswahl des Lösungsmittelsystems erreichen, dass nur das Anion oder das Kation kryoskopisch wirksam wird. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die hohe Ionenstärke des Lösungsmittels durch zugefügte Fremdstoffionen nur sehr geringfügig geändert wird. Demzufolge ist die Aktivität der Fremdstoffionen nur sehr wenig konzentrationsabhängig. Das ist von großer Wichtigkeit, da das Raoultsche Gesetz nur für sehr verdünnte Lösungen streng gültig ist. Aus diesem Grunde genügt es bei der Bestimmung der absoluten Teilchenzahl eines gelösten Stoffes nicht, die molare Gefrierpunktserniedrigung bei einer einzigen Konzentration  $c$  zu bestimmen. Es muß vielmehr bei verschiedenen Konzentrationen gemessen und die Funktion  $K = f(c)$  auf  $c = 0$  extrapoliert werden. Während die Funktion  $K = f(c)$  für salzkryoskopische Lösungsmittel meist linear ist und sich somit leicht auf  $c = 0$  extrapolieren läßt, ist sie für rein

wässrige Lösungen anorganischer Substanzen meist eine stark durchgekrümmte Kurve, da sich die Ionenaktivität nicht linear mit der Konzentration ändert.

Von besonderem Interesse sind kryoskopische Messungen bei der Untersuchung von Vorgängen, die mit Teilchenzahländerungen verbunden sind wie z.B. Dissoziations-, Aggregations- und Komplexbildungsvorgänge. Für den Nachweis einer Komplexbildung wird die Untersuchung zweckmäßig in Form einer " kryoskopischen Titration " durchgeführt. In diesem Falle wird die Änderung der Teilchenzahl in einer Lösung bestimmter Konzentration bei Zugabe steigender Mengen des Komplexbildners verfolgt. Allerdings läßt sich diese Messung nicht wie eine normale Titration kontinuierlich durchführen, sondern die Titrationskurve muß aus einzelnen Meßpunkten zusammengesetzt werden.

Da nicht die absolute Teilchenzahl interessiert, sondern nur Teilchenzahländerungen gemessen werden sollen, ist es unnötig, bei mehreren Konzentrationen zu messen und auf die Konzentration  $c = 0$  zu extrapolieren. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die molare Gefrierpunktserniedrigung  $K$  bei Lösungen von Polyanionen, die ja hier untersucht werden sollen, in salzkryoskopischen Lösungsmitteln erfahrungsgemäß nahezu konzentrationsunabhängig ist, sofern sich der Aggregationsgrad der Polyanionen nicht selbst mit der Konzentration ändert.

Ein Nachteil der Salzkryoskopie besteht darin, dass wegen der hohen Ionenstärke in Salzschnelzen und wegen der meist sehr tiefliegenden Fixpunktstemperatur der Kryohydrate die Löslichkeit eines Fremdsalzes stark herabgesetzt wird. Dadurch treten nur geringe Gefrierpunktsdepressionen auf, die eine äußerst genaue Temperaturmessung voraussetzen. Die dadurch bedingten apparativen Schwierigkeiten lassen sich aber beheben, da gerade auf dem Gebiet der Temperaturmessung in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte erzielt wurden.

## II. Die kryoskopische Messung

### a) Prinzipielles

Kryoskopische Messungen lassen sich nach zwei prinzipiell verschiedenen Methoden durchführen:

1 ) Durch Aufnahme einer Temperatur-Zeit-Kurve beim Schmelzvorgang wird der Schmelzpunkt des Lösungsmittels und der Lösung bestimmt ( Auftauverfahren ). Ebenso kann der Erstarrungspunkt mit Hilfe einer Temperatur-Zeit-Kurve ermittelt werden ( Abkühlungsverfahren ).

2 ) Aus dem kryoskopischen Lösungsmittel wird durch Abkühlung die genügende Menge fester Phase ausgefroren und die Gleichgewichtstemperatur  $T_0$  des reinen Lösungsmittels gemessen. Dann wird die auf gleiche Temperatur gebrachte Lösung der zu vermessenden Substanz zugesetzt und die sich neu einstellende Temperatur  $T$  bestimmt. Man ermittelt also  $\Delta T$  in einer Messung ( Gleichgewichtsmethode ).

Diese Methode hat den Nachteil, dass im Augenblick der Temperaturmessung keine Angaben über das Mengenverhältnis von fester zu flüssiger Phase gemacht werden können. Zur Konzentrationsberechnung muß man deshalb kurz nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes Lösung entnehmen und die Konzentration analytisch bestimmen. Dieser Nachteil wird aber bei weitem dadurch aufgewo-

gen, dass die Gefriertemperatur viel genauer gemessen werden kann, als es mit Hilfe der Temperatur-Zeit-Kurven möglich ist.

Die folgenden Messungen werden deshalb nach der Gleichgewichtsmethode durchgeführt.

## b) Die Meßapparatur

Die für die Untersuchungen verwendete Apparatur wurde im hiesigen Institut zuerst von H. Ressel <sup>6)</sup> entwickelt. Nachdem die Empfindlichkeit der Temperaturmessung von H. Kudelka und G. Schucharät <sup>7)</sup> noch um eine Zehnerpotenz gesteigert werden konnte, gestattet diese verbesserte Apparatur eine äußerst genaue Bestimmung der Fixpunktdepression noch an Elektrolytlösungen bis hinab zu Konzentrationen von nur 0,001 Mol/1000g Lösungsmittel. Die Temperaturmessung erfolgt auf elektrischem Wege unter Benutzung der Temperaturabhängigkeit eines Halbleiterwiderstandes mit negativem Temperaturkoeffizienten ( NTC-Widerstand ).

### 1) Das kryoskopische Meßgefäß

Das kryoskopische Meßgefäß, in dem die Messungen nach der Gleichgewichtsmethode durchgeführt werden, ist in Abb. I wiedergegeben.

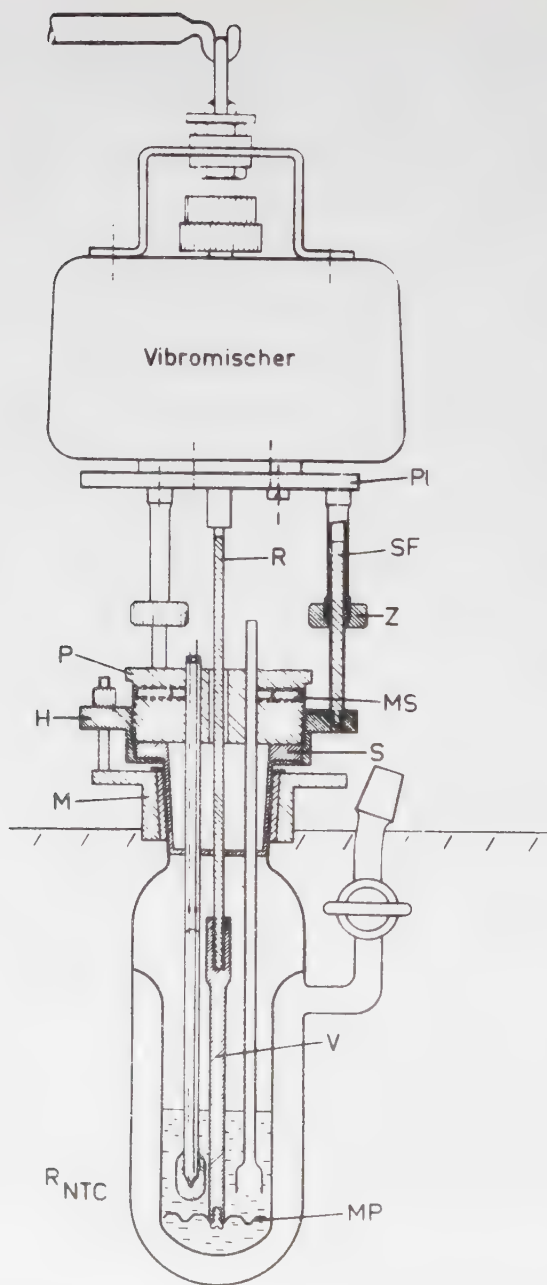


Abb.I Das kryoskopische Meßgefäß

Das Gefäß ist mit einem evakuierbaren Doppelmantel ausgestattet und hat am oberen Ende einen Normalschliff, mit dem es in einen Polyäthylenstopfen (S) eingesetzt werden kann. Der Stopfen wird von einer Halterung H aufgenommen und durch einen von oben einschraubbaren Plexiglaszylinder P mit der Halterung fixiert. Um den Schliff des Gefäßes ist eine auseinanderschraubbare Aluminiummanschette M gelegt, die in der Halterung durch einen Bajonettverschluß verankert ist.

Durch den Plexiglaszylinder und den Polyäthylenstopfen gehen mehrere Bohrungen, eine zentrische und vier exzentrische. Durch die zentrische Bohrung wird der Rührer R eines Vibromischers geführt, der unten durch einen Vinidurstab V verlängert ist, an welchem die Mischerplatte MP angeschraubt ist. Durch die vier exzentrischen Bohrungen werden der NTC-Widerstand, eine Saugfritte zur Lösungsentnahme und die Glasröhrchen zum Einfüllen der Lösungen der zu vermessenden Substanz geführt.

Die Verbindung zwischen der Gefäßhalterung und einer an den unteren Teil des Vibromischers direkt anschraubbaren Platte Pl wird durch drei Stiftführungen SF hergestellt. In diesen ist die Gefäßhalterung gegen den Vibromischer verschiebbar, um den Abstand der Mischerplatte mit dem Gefäßboden genau einstellen zu können. Die Enden der Stiftführungen sind als Spannzangen Z ausgebildet, wodurch der eingestellte Abstand fixiert

werden kann.

Der NTC-Widerstand befindet sich in einem Glasrohr, das unten kugelförmig erweitert ist. Die Kugel ist mit Quecksilber gefüllt, in welches die eigentliche Widerstandssperle eintaucht. Damit wird der Austausch der Joule'schen Wärme mit der Umgebung schneller herbeigeführt und außerdem der praktisch trägheitslose Widerstand etwas träger gemacht.

## 2) Die Temperaturmessung

Die Temperaturmessung wird, wie bereits erwähnt, auf eine Widerstandsmessung zurückgeführt. Diese erfolgt mit Hilfe einer Wheatstone'schen Brücke.

In der verwendeten Apparatur besteht die Wheatstone'sche Brücke ( s.Abb.II ) aus zwei Präzisionswiderständen  $R_1$  und  $R_2$  zu je 1000 Ohm, einem Festwiderstand  $R_3$  zu 4600 Ohm und aus einem Widerstand  $R_5$ , der sich aus der Kurbeldekade  $R_4$  und dem NTC-Widerstand zusammensetzt.

Ergänzt  $R_4$  den NTC-Widerstand auf  $R_3$ , dann ist die Brücke in ausgeglichenem Zustand und die Brückenpunkte 2 und 4 besitzen gleiches Potential. Ändert sich nun der NTC-Widerstand durch Temperaturänderung, dann tritt am Brückenausgang eine der Temperaturänderung proportionale Potentialänderung auf. Da diese Potentialdifferenz von der am Brückeneingang anliegenden Spannung

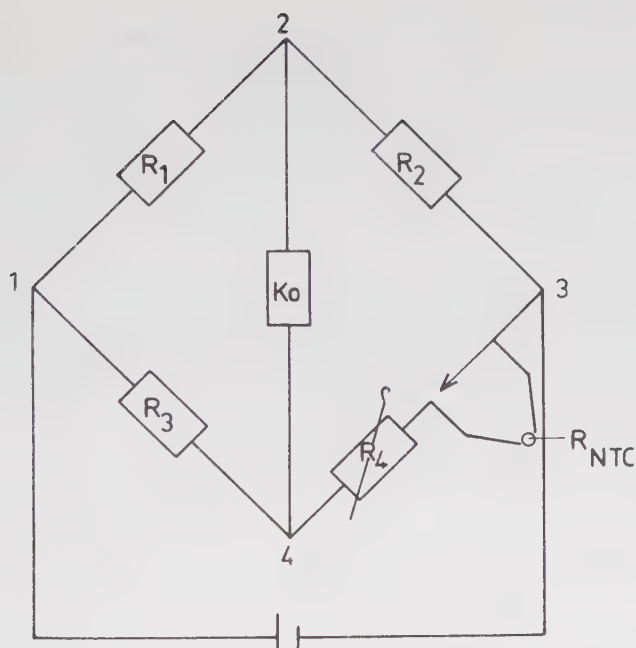


Abb. II Schaltbild der zur Widerstandsmessung verwendeten Wheatstone'schen Brücke

abhängt, wurde von H. Kudelka und G. Schuchardt <sup>7)</sup> eine Spannungsquelle entwickelt, die eine große Spannungs-konstanz zeigt. Sie besteht aus einem magnetischen Konstanthalter, einer elektronischen Vorstabilisierung

und einer Zenerdiodenkaskade. Die Brückeneinspeisung erfolgt mit 4 Volt Gleichspannung, die mit Hilfe eines Potentiometers abgegriffen wird.

Die am Brückenausgang auftretende Potentialdifferenz wird durch einen Gleichstromverstärker verstärkt und von einem Kompensationsschreiber Ko registriert. Allerdings ergänzt man in der Praxis den NTC-Widerstand jeweils mit Hilfe der Kurbeldekade  $R_4$  auf  $R_3$  und registriert dann nur noch die restliche Verstimmung  $v$  auf dem Kompensationsschreiber. Kennt man die der Brückenverstimmung von 0,1 Ohm entsprechende Teilstrichzahl des Kompensationsschreibers ( 0,1 Ohm = 22 Skt ), dann ist  $\Delta R_{NTC} = \Delta R_4 + v/22 \text{ Skt.}$

### 3) Die Eichung des Thermistors

Die Temperaturabhängigkeit eines NTC-Widerstandes wird annähernd durch die in der Literatur beschriebene Gleichung

$$R_{NTC} = A \cdot e^{B/T} \quad (4)$$

wiedergegeben. Für einen gegebenen NTC-Widerstand stellt B eine im wesentlichen vom Material abhängige Größe mit der Dimension (  $^{\circ}\text{K}$  ) dar. A ist eine von der äußeren Form abhängige Größe. Gleichung ( 4 ) beschreibt die experimentell bestimmte Abhängigkeit  $R = f(c)$  jedoch

nur angenähert. Durch Logarithmieren der Gleichung erhält man:

$$\log R_{\text{NTC}} = \log A + B/2,302 \cdot 1/T \quad (4a)$$

Um die Temperaturabhängigkeit eines NTC-Widerstandes zu ermitteln, wurden Temperaturmessungen bei wohldefinierten und reproduzierbaren Temperaturfixpunkten vorgenommen.

Es wurden zu diesem Zweck Schmelzpunkte von Salzhydraten und Kryohydraten im Gebiet von  $+ 32,383^{\circ}\text{C}$  ( Glaubersalzschnmelze ) bis  $- 10,646^{\circ}\text{C}$  ( KCl-Eis-Eutektikum ) verwendet. Die Fixpunkttemperaturen wurden von H. Res-sel <sup>6)</sup> und K. Wegener <sup>8)</sup> sehr genau mit Hilfe eines Pt-Thermometers bestimmt.

In Tabelle I sind die zur Berechnung der NTC-Funktion ermittelten T- und R-Werte aufgetragen.

Zunächst wurde aus den Werten dieser Tabelle für die Funktion  $\log R_{\text{NTC}} = f( 1/T )$  eine ganze rationale Funktion 3. Grades der Form

$$\log R_{\text{NTC}} = + a + b \cdot 1/T + c \cdot 1/T^2 + d \cdot 1/T^3 \quad (5)$$

berechnet. Die Koeffizienten a, b, c und d werden durch kubische Näherungsrechnung ermittelt. Setzt man die Zahlenwerte dieser Konstanten in Gleichung ( 5 ) ein, so erhält man die Gleichung:

$$\log R_{\text{NTC}} = - 3,00574364 + 3,3142707 \cdot 10^3 \cdot 1/T - 6,3202504 \cdot 10^5 \cdot 1/T^2 + 5,4832267 \cdot 10^7 \cdot 1/T^3 ,$$

die die experimentell ermittelte Abhängigkeit  $R = f(T)$  zufriedenstellend wiedergibt.

Tabelle I

Meßwerte zur Berechnung der Eichfunktion des Thermistors  $\log R = f(1/T)$

| Temperaturfixpunkt                                                                                                       | R Ohm   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Glaubersalzschmelze<br>$32,383^{\circ}\text{C} = 305,543^{\circ}\text{K}$                                                | 986,06  |
| Ternäres Gemisch:<br>Glaubersalz-Natrium-<br>sulfat-Natriumchlorid<br>$17,878^{\circ}\text{C} = 291,038^{\circ}\text{K}$ | 1393,50 |
| Bariumnitrat-Eis-<br>Eutektikum<br>$- 0,689^{\circ}\text{C} = 272,471^{\circ}\text{K}$                                   | 2268,16 |
| Glaubersalz-Eis-<br>Eutektikum<br>$- 1,126^{\circ}\text{C} = 272,034^{\circ}\text{K}$                                    | 2294,88 |
| Kaliumnitrat-Eis-<br>Eutektikum<br>$- 2,827^{\circ}\text{C} = 270,333^{\circ}\text{K}$                                   | 2406,77 |
| Kaliumchlorid-Eis-<br>Eutektikum<br>$-10,646^{\circ}\text{C} = 262,514^{\circ}\text{K}$                                  | 3011,55 |

Der Ausdruck in Gleichung ( 5 ) ist implizit differenzierbar. Für den Differentialquotienten  $dT / dR$  ergibt sich dann:

$$dT / dR = \frac{T^4}{2,302584997 \cdot R \cdot [(-3,314270781 \cdot 10^3 \cdot T^2) + \dots \frac{\dots}{(2 \cdot 6,320250414 \cdot 10^5 \cdot T) - (3 \cdot 5,4832267 \cdot 10^7)}]} \quad (6)$$

Eine Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T$  kann nun mit großer Genauigkeit ermittelt werden, wenn man im Temperatur- bzw. Widerstandsgebiet des betreffenden Eutektikums zunächst für eine Folge von  $R_{T_0}$ -Werten und den korrespondierenden T-Werten eine Reihe von Differentialquotienten nach Gleichung ( 6 ) berechnet. Von dem  $R_{T_0}$ -Wert des Fixpunktes ausgehend bis zu dem  $R_{T_x}$ -Wert der größten gemessenen Depression genügt die Ermittlung von etwa 10 Differentialquotienten. Innerhalb dieses kleinen Temperaturgebietes besteht eine praktisch geradlinige Abhängigkeit (  $dT / dR$  ist jedoch nicht konstant ) zwischen R und  $dT / dR$ . Für eine gegebene Depression  $\Delta T$  (  $\Delta T = T - T_0$  ), zu der ja die korrespondierende Widerstandsdifferenz  $\Delta R$  (  $\Delta R = R_T - R_{T_0}$  ) gehört, wird ein mittlerer Differentialquotient an der Funktionsstelle  $R_T + \Delta R/2$  graphisch aus der Abb. III entnommen. Die gesuchte Depression ist dann:

$$\Delta T = \Delta R \cdot (dT / dR)_{R_{T_0} + \Delta R/2} \quad (7)$$

Aus technischen Gründen ( günstige Fixpunktstemperatur und gute Löslichkeit der Natriummolybdate ) wurde in der vorliegenden Arbeit das Glaubersalz-Eis-Eutektikum als kryoskopisches Lösungsmittel benutzt.

Tabelle II

Werte zur graphischen Darstellung ( Abb.III ) der Funktion  $dT/dR = f( R )$  für den Meßbereich des Glaubersalz-Eis-Eutektikums

| $T \text{ }^{\circ}\text{K}$ | $R \text{ Ohm}$ | $\frac{-dT/dR}{10^{-2}} \text{ }^{\circ}/\text{ Ohm}$ |
|------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------|
| 272,100                      | 2290,414        | 1,576476557                                           |
| 272,000                      | 2296,768        | 1,571090390                                           |
| 271,900                      | 2303,144        | 1,565718280                                           |
| 271,800                      | 2309,541        | 1,560362258                                           |
| 271,700                      | 2315,962        | 1,555016370                                           |
| 271,600                      | 2322,404        | 1,549686639                                           |
| 271,500                      | 2328,868        | 1,544371103                                           |
| 271,400                      | 2335,354        | 1,539069795                                           |
| 271,300                      | 2341,863        | 1,533782090                                           |
| 271,200                      | 2348,393        | 1,528509329                                           |
| 270,800                      | 2374,744        | 1,507554720                                           |
| 270,400                      | 2401,462        | 1,486828350                                           |

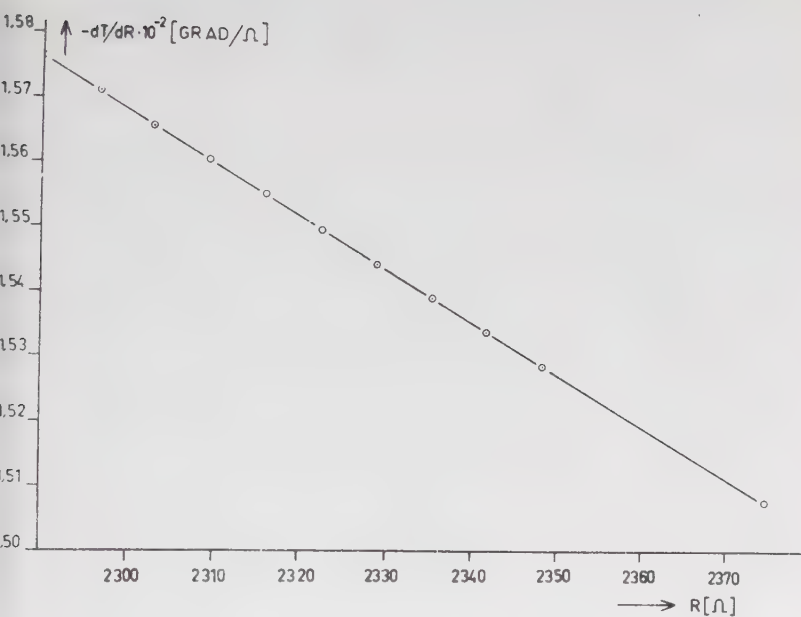


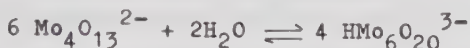
Abb.III      Graphische Darstellung der Funktion  
-  $dT/dR = f(R)$

### III. Bisherige Ergebnisse salzkryoskopischer

#### Untersuchungen an Molybdatlösungen

Salzkryoskopische Untersuchungen an Molybdatlösungen wurden erstmalig von J. Byé <sup>9)</sup> durchgeführt. Byé maß unter Verwendung des Beckmann-Thermometers die Gefrierpunktsdepressionen, die durch Natriummolybdatlösungen verschiedener Konzentration in einer Glaubersalzschnmelze ( Fixpunkt :  $32,38^{\circ}\text{C}$  ) hervorgerufen werden in Abhängigkeit von der Azidifikation. Er errechnete aus den Messungen, dass der Kondensationsgrad der Polymolybationen bei der Azidifikation 1,14 ein Maximum hat und sieben beträgt. Dieser Wert war gut damit in Einklang zu bringen, dass aus Lösungen der Azidifikation 1,14 Salze mit dem Base-Säure-Verhältnis 3 : 7 kristallisieren, z.B. das Natriumsalz  $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{MoO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , das sog. Natriumheptamolybdat. Mit steigender Azidifikation sollte der Kondensationsgrad der Polymolybationen wieder abnehmen. Byé fand bei der Azidifikation 1,50 einen Kondensationsgrad von sechs, jedenfalls für konzentriertere Molybdatlösungen (  $c > 0,2\text{m}$  ). Für verdünntere Lösungen erhielt er relativ höhere Gefrierpunktsdepressionen, und er nahm an, dass in diesen Lösungen vorwiegend tetramere Ionen vorliegen. Er formulierte

für Molybdatlösungen der Azidifikation 1,50 ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht :



Da aus Molybdatlösungen dieser Azidifikation Salze der Zusammensetzung  $\text{Me}^{\text{I}}\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot \text{aq.}$  kristallisieren, ließe sich die Salzbildung zweifellos gut mit der Annahme von Byé deuten. Kritik an den Ergebnissen von Byé wurde erstmalig geübt, als J.Lindqvist <sup>10)</sup> durch Röntgenstrukturanalyse der Salze  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  feststellte, dass die Elementarzelle dieser Verbindungen oktamere Molybdate,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ , enthält. Dagegen wurde von Lindqvist bestätigt, dass das bei der Azidifikation 1,14 erhaltene Salz  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  heptamere Polyanionen besitzt. Von K.Wegener <sup>11)</sup> wurden jetzt die Messungen von Byé unter Verwendung der sehr empfindlichen, von H.Ressel entwickelten Apparatur mit automatischer Temperaturregistrierung überprüft. Wegener konnte die von Byé gefundenen Werte für die Gefrierpunktsdepressionen zu meist gut reproduzieren. Es stellte sich aber heraus, dass Byé offensichtlich die Depression, die durch die  $[\text{H}^+]$  hervorgerufen wird, nicht oder falsch berücksichtigt hatte, ein Fehler, der sich bei der Auswertung der Messungen zur Berechnung des Kondensationsgrades besonders bei stärker sauren Lösungen ( Azidifikation >1,14 ) sehr bemerkbar macht. K.Wegener <sup>11)</sup> stellte

fest, dass der Kondensationsgrad der Polymolybdate keineswegs bei der Azidifikation 1,14 ein Maximum hat, sondern dass er bis zu der letzten von ihm gemessenen Azidifikation 1,80 ständig, wenn auch nicht linear, zunimmt. Als kryoskopisches Lösungsmittel verwendete Wegener neben der Glaubersalzschnmelze hauptsächlich das Kryohydrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  - Eis mit dem Fixpunkt  $-1,126^\circ\text{C}$ . Dieses eutektische Gemisch hat den großen Vorteil, dass in der flüssigen Phase nur etwa 1/10 der Elektrolytkonzentration vorliegt wie im Salzhydratsystem  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

Wegener konnte ferner feststellen, dass nicht nur bei der Azidifikation 1,50 konzentrationsabhängige Gleichgewichte zwischen verschiedenen Polymolybdatationen vorliegen, sondern dass auch bei anderen Säuregraden eine Aufspaltung der in konzentrierteren Lösungen vorliegenden Polyanionen beim Verdünnen erfolgt. Leider gestattete es seine Meßapparatur nicht, den Konzentrationsbereich, in dem diese Vorgänge ablaufen, näher zu untersuchen.

Da nun einige Vorversuche zu dem beabsichtigten Studium der Komplexbildung zwischen Polymolybdatationen und Orthotellursäure gezeigt haben, dass nur bei sehr geringen Molybdatationenkonzentrationen gemessen werden kann, weil sich bei Konzentrationen  $>0,02\text{ m}$  Niederschläge bilden, sollen vorerst die Messungen von K. Wegener an reinen Molybdatlösungen auf Lösungen noch

geringerer Konzentration ausgedehnt werden. Wie bereits erwähnt, stand für diese jetzt zu schildernden Messungen die von H.Kudelka und G.Schuchardt <sup>7)</sup> noch verbesserte Apparatur zur Verfügung.

#### IV. Über die Konzentrationsabhängigkeit des Kondensationsgrades in sauren Molybdatlösungen

##### 1 ) Ausführung der Messungen

Für die folgenden Messungen wird als Lösungsmittelsystem das auch von K.Wegener <sup>11)</sup> benutzte Glaubersalz-Eis-Eutektikum verwendet.

Das kryoskopische Lösungsmittel wird hergestellt, indem man 12g Glaubersalz in 100g bidestilliertem Wasser löst. Von dieser Lösung werden ca. 80ml in das trockene Kryoskopiergefäß gebracht. Das Gefäß wird dann an den Verschlussmechanismus, durch dessen Kunststoffstopfen der Rührer, der Thermistor, die Saugfritte und das Glasröhrchen mit der Elektrolytlösung <sup>+)</sup>  führen, montiert. Der Mantel des Gefäßes wird mit Wasserstoff gefüllt. Durch diese Füllung wird, wegen der guten Wärmeleit-

---

<sup>+)</sup>  Das Glasröhrchen ist zur Aufnahme der Elektrolytlösung nach unten hin erweitert und am Boden so zugeschmolzen, dass dieser leicht zerschlagen werden kann. Die Elektrolytlösung wird in dieses Gefäß mit Hilfe einer Halbmikrobürette eingetragen.

fähigkeit des Wasserstoffes, die Zeitdauer für die Erzeugung der festen Phase erheblich verkürzt. In einem Kältethermostaten, dessen Badtemperatur  $10^{\circ}\text{C}$  unter dem Fixpunkt des Eutektikums liegt, wird eine genügende Menge fester Phase ausgerührt. Der Wasserstoff wird dann abgepumpt, und nach mehrmaligem Spülen mit Luft wird der Mantel des Gefäßes evakuiert. Das Meßgefäß wird in das Bad eines stationären Thermostaten gebracht, dessen Badtemperatur zwei Zehntelgrade unterhalb der eutektischen Temperatur mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$  gehalten wird.

Der NTC-Widerstand am Fixpunkt wird nun einige Zeit mit Hilfe des Kompensationsschreibers registriert. Aus dem Widerstand der Kurbeldekade  $R_0$  läßt sich die Fixpunkttemperatur  $T_0$  des Glaubersalz-Eis-Eutektikums bestimmen. Dann wird die bereits mitunterkühlte Molybdatlösung zugesetzt, indem man das Glasröhrchen leicht auf die Mischerplatte des Rührers drückt, und so den Boden des Röhrchens zerstört. Sofort nach Zusatz der Elektrolytlösung erniedrigt sich die Fixpunkttemperatur  $T_0$  auf die Temperatur  $T$ . Die damit verbundene Änderung des Thermistorwiderstandes wird wiederum mit Hilfe des Kompensationsschreibers registriert. Dann werden ca. 60 ml Lösung abgesaugt.

a) Die Berücksichtigung der  $[\text{H}^+]$

Da die Molybdatlösung, die dem eutektischen Gemisch

zugesetzt wird, sauer ist, wird ein gewisser Anteil der Depression auf die Wasserstoffionen der Lösung zurückzuführen sein. Um also die durch die Molybdationen hervorgerufene Depression zu erhalten, muß von der gemessenen Depression diejenige abgezogen werden, die durch die Wasserstoffionen verursacht wird.

Zu diesem Zweck muß bekannt sein, welche Depression z.B. eine Lösung liefert, die 0,2 , 0,3.... molar an Wasserstoffionen ist. Es wurde deshalb eine Kurve aufgenommen, die die Abhängigkeit der durch Wasserstoffionen hervorgerufenen Depression vom  $p_H$ -Wert einer Lösung wiedergibt. Wie Wegener feststellte, wird die Lage dieser Kurve um ein Geringes durch Anwesenheit eines weiteren Elektrolyten verändert. Deshalb wurde den Meßlösungen beim Aufstellen dieser Kurve Natriumchlorid als Elektrolyt zugesetzt und zwar in der Konzentration 0,02M, die größenordnungsmäßig der Molybdationenkonzentration bei den folgenden Messungen entspricht.

Die  $p_H$ -Messungen wurden bei allen Untersuchungen bei 0°C vorgenommen. Die Meßwerte der Untersuchungen sind in Tabelle III zusammengestellt.

Von den oben genannten 60 ml der molybdathaltigen eutektischen Lösungen werden 15 ml abpipettiert und zur  $p_H$ -Bestimmung der Lösungen verwendet.

#### b) die analytische Konzentrationsbestimmung

Von den übrigen 45 ml werden jeweils 20 ml abpipettiert und die Molybdationenkonzentration wird quantitativ

Tabelle III

Meßwerte zur graphischen Darstellung  
der Funktion  $p_H = f(\Delta R_{H_2SO_4})$

| $p_H$ | $\Delta R_{H_2SO_4}$ Ohm | $\Delta R_{H_2SO_4}$ Skt |
|-------|--------------------------|--------------------------|
| 2,80  | 0,670                    | 147,4                    |
| 3,07  | 0,421                    | 92,6                     |
| 3,18  | 0,336                    | 74,0                     |
| 3,27  | 0,250                    | 55,0                     |
| 3,35  | 0,201                    | 44,2                     |
| 3,47  | 0,150                    | 33,0                     |
| 3,62  | 0,110                    | 24,2                     |
| 3,71  | 0,084                    | 18,5                     |
| 3,75  | 0,046                    | 10,1                     |
| 3,88  | 0,046                    | 10,1                     |

bestimmt, da bei der Gleichgewichtsmethode, wie bereits erwähnt, im Augenblick der Temperaturmessung keine Angaben über das Mengenverhältnis von fester zu flüssiger Phase gemacht werden können.

Die quantitative Bestimmung des Molybdatgehaltes erfolgt nach der Methode von W. Geilmann und F. Weibke <sup>12)</sup>.

Die Lösung wird zunächst gegen Methylrot mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und dann mit 2 Tropfen einer

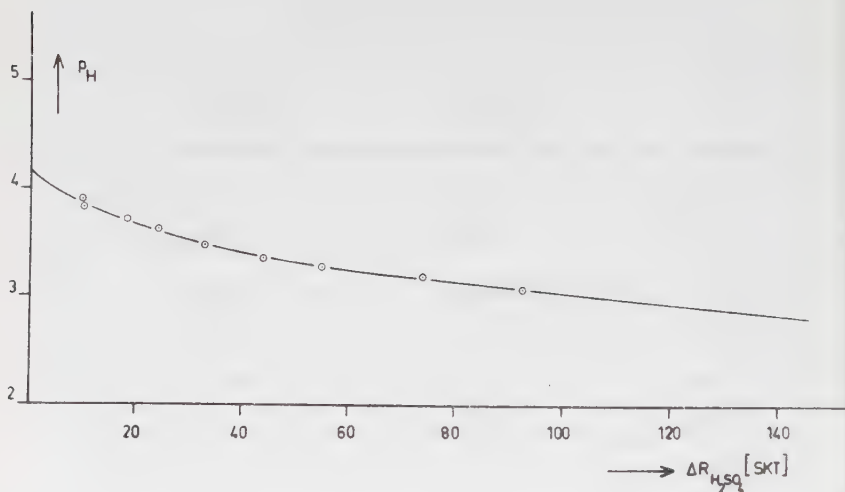


Abb.IV Graphische Darstellung der Funktion  $p_H = f(\Delta R_{H_2SO_4})$

2n-Schwefelsäure angesäuert. Man fügt Natriumazetat als Puffer hinzu und erhitzt die Lösung auf 80°C. Unter Rühren wird tropfenweise eine 5 %ige 8-Oxychinolin-Lösung zugesetzt. Nach 2-3 Minuten wird der gebildete gelbe Niederschlag abfiltriert, gewaschen und bei 135°C getrocknet. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung  $(C_9H_6ON)_2 MoO_2$  und kommt in dieser Form zur Auswaage.

## 2 ) Die Auswertung der Messungen

Als Meßwerte liegen vor : der Widerstand  $R_0$  des NTC bei der Gleichgewichtstemperatur ( Gleichgewicht feste - flüssige Phase ) des reinen Lösungsmittels und der Widerstand  $R_L$  des NTC bei der Gleichgewichtstemperatur der Meßlösung. Von der Widerstandsdifferenz  $\Delta R = R_L - R_0$  wird der dem  $p_H$  - Wert der Meßlösung entsprechende Wert  $\Delta R_{H_2SO_4}$  abgezogen. Aus dem resultierenden  $\Delta R_{Mo}$  wird mit Hilfe der Eichfunktion ( s. Seite 19 ) die Gefrierpunktsdepression  $\Delta T_{Mo}$  errechnet. Durch Einsetzen von  $\Delta T_{Mo}$  in die Gleichung

$$K_{Mo} = \frac{\Delta T_{Mo}}{c_{Mo}}$$

wird mit Hilfe der analytisch bestimmten Molybdatkonzentration die kryoskopische Konstante  $K_{Mo}$  berechnet. Der Wert  $K_{O_{Mo}}$  kann aus den bei verschiedenen Molybdatkonzentrationen erhaltenen Werten von  $K_{Mo}$ , also aus der Funktion  $K = f(c)$ , extrapoliert werden.

Der mittlere Kondensationsgrad  $\bar{p}$  der Polyanionen der Molybdatlösung ergibt sich aus der Beziehung  $\bar{p} = K_0 / K_{O_{Mo}}$ , wobei  $K_0$  die Gefrierpunktserniedrigung bedeutet, die durch ein Mol aktive gelöste Teilchen hervorgerufen wird.  $K_0$  läßt sich zwar rechnerisch ermitteln ( vgl. Seite 4 ), wird aber zweckmäßig mit Hilfe eines Elektrolyten, dessen Teilchenzahl in Lösung bekannt ist, experimentell bestimmt, da der Zahlenwert, wenn auch nur geringfügig, von den Versuchsbedingungen ( spezi-

ell von der Korngröße der ausgefrorenen Kristalle ) abhängig ist.

### 3 ) Die Bestimmung von $K_0$ für das Glaubersalz-Eis-Eutektikum

Als Testsubstanz für die Bestimmung von  $K_0$  für das Glaubersalz-Eis-Eutektikum wurde Natriumchlorid verwendet. Zur Ermittlung der Funktion  $K = f(c)$  wurden steigende Mengen ( 1 bis 5 ml ) einer 0,1 m NaCl-Lösung zu 80 ml des kryoskopischen Lösungsmittels zugegeben, und die Gefrierpunktsdepression in der oben beschriebenen Weise gemessen.

Der genaue Gehalt der Lösung an NaCl wurde durch Titration nach Mohr bestimmt. Jeweils 20 ml abgesaugte Lösung wurden mit 0,1 n  $\text{AgNO}_3$ -Lösung gegen Natriumchromat titriert. Die Werte der kryoskopischen Messungen sind in Tabelle IV ( s. Anhang ) zusammengestellt.

Abb. V zeigt die graphische Darstellung der Funktion  $K = f(c)$  für NaCl. Daraus ergibt sich durch Extrapolation für  $K_0$  der Wert  $1,765^\circ/\text{Mol}$ .

Eine Fehlerausgleichsrechnung zeigt, dass bei der Angabe dieses Wertes mit einem relativen Fehler von  $\pm 0,08\%$  zu rechnen ist. Demnach ist  $K_0 = 1,765 \pm 0,0014^\circ/\text{Mol}$ .

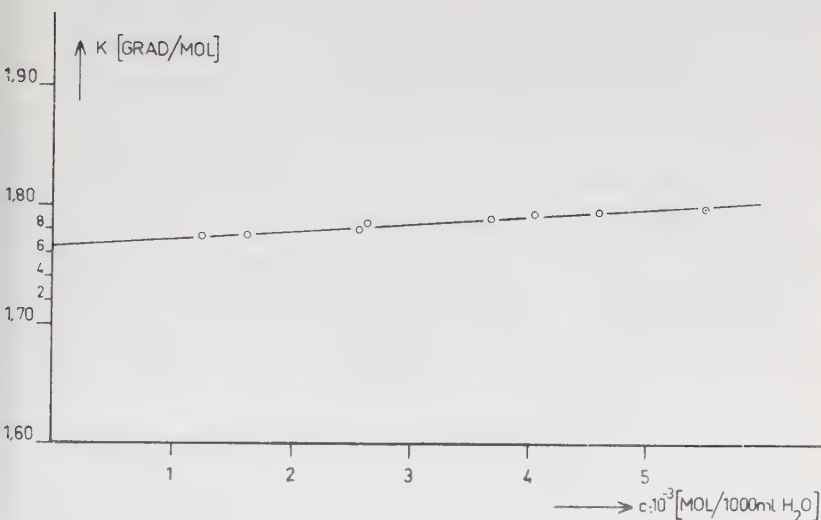


Abb.V Graphische Darstellung der Funktion  
 $K = f(c)$  für NaCl

#### 4 ) Die Messungen und ihre Ergebnisse

Von besonderem Interesse für die Untersuchung der Komplexbildung zwischen Polymolybdaten und Orthotellursäure ist der Kondensationsgrad der Polymolybdate in Lösungen der Azidifikation 1,14 ( $= 8\text{H}^+ / 7\text{Mo}$ ), 1,33 ( $= 4\text{H}^+ / 3\text{Mo}$ ) und 1,50 ( $= 3\text{H}^+ / 2\text{Mo}$ ).

Aus diesen drei Lösungen kristallisieren die drei bekannten Typen von Polymolybdaten :

|                                   |                                                                        |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| die Hepta-oder Paramolybdate      | $\text{Me}_6^{\text{I}} \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot \text{aq}$ ,   |
| die sog. Trimolybdate             | $\text{Me}_2^{\text{I}} \text{Mo}_3 \text{O}_{10} \cdot \text{aq}$ und |
| die sog. Tetra-oder Metamolybdate | $\text{Me}_2^{\text{I}} \text{Mo}_4 \text{O}_{13} \cdot \text{aq}$ .   |

Es ist deshalb anzunehmen, dass in diesen Lösungen jeweils ein bestimmtes Polyanion vorherrscht.

Aus diesem Grunde wurden kryoskopische Messungen an 0,01 bis 0,15m Molybdatlösungen der Azidifikationen 1,14 ; 1,33 und 1,50 im Glaubersalz-Eis-Eutektikum durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Tabellen V - VII ( s. Anhang, Seite 60 ) aufgeführt.

Abb. VI zeigt die graphische Darstellung der Funktion  $K_{\text{Mo}} = f(c_{\text{Mo}})$ . In dieser Abbildung sind auch die von Wegener <sup>11)</sup> bei höheren Molybdatkonzentrationen gefundenen Werte aufgetragen. Sie sind durch zur Hälfte geschwärzte Kreise bzw. geschwärzte Dreiecke gekennzeichnet.

Die Abbildung läßt erkennen, dass  $K_{\text{Mo}}$  nur für höhere Molybdatkonzentrationen eine lineare Funktion von  $c$  ist. Bei der Azidifikation 1,14 verläuft die Funktion linear bis hinab zur Konzentration  $c = 0,15\text{m}$ , bei der Azidifikation 1,33 bis hinab zur Konzentration  $c = 0,1\text{m}$  und bei der Azidifikation 1,50 bis hinab zu der Konzentration  $c = 0,15\text{m}$ .

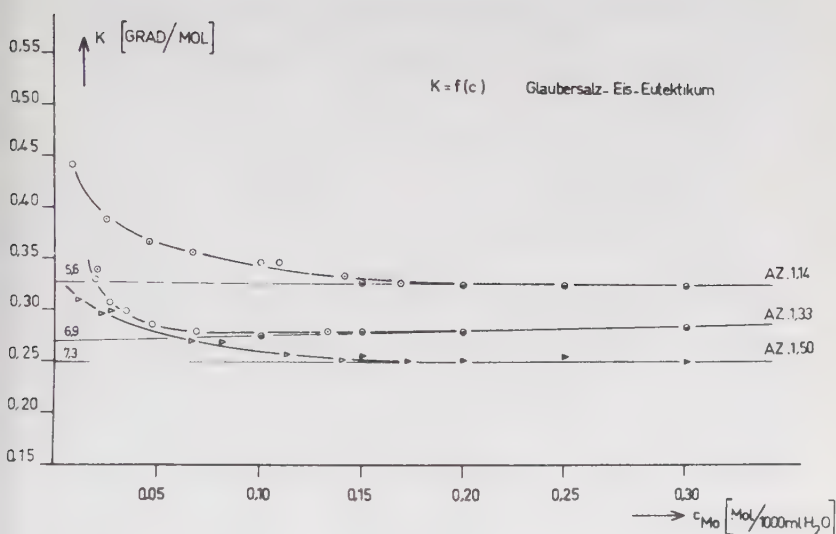


Abb. VI Graphische Darstellung der Funktion  $K_{Mo} = f(c_{Mo})$  für das Natriummolybdat im Glaubersalz-Eis-Eutektikum bei den Azidifikationen 1,50; 1,33 und 1,14

Demnach kann nur aus dem Bereich oberhalb dieser Konzentrationen exakt auf  $c = 0$  extrapoliert werden.

Man erhält für die Konstanten  $K_{O_{Mo}}$  folgende Werte:

|                    |                             |
|--------------------|-----------------------------|
| Azidifikation 1,14 | $K_{O_{Mo}} = 0,326$ °/ Mol |
| Azidifikation 1,33 | $K_{O_{Mo}} = 0,264$ °/ Mol |

Azidifikation 1,50

$$K_{Mo} = 0,250^{\circ} / \text{Mol}$$

Mit Hilfe dieser Werte läßt sich der mittlere Kondensationsgrad der Molybdationen in den verschieden stark angesäuerten Natriummolybdatlösungen errechnen. Er beträgt bei der

$$\text{Azidifikation } 1,14 \quad \bar{p} = 5,6$$

$$\text{Azidifikation } 1,33 \quad \bar{p} = 6,9$$

$$\text{Azidifikation } 1,50 \quad \bar{p} = 7,3$$

Da die Ausgleichsgerade hauptsächlich durch die von Wegener ermittelten Meßpunkte gelegt wurde, wurde bei der Berechnung von  $\bar{p}$  der von ihm durch kryoskopische Messungen von NaCl im Glaubersalz-Eis-Eutektikum gefundene Wert  $K_0 = 1,82^{\circ} / \text{Mol}$  für die molare Gefrierpunktserniedrigung zugrunde gelegt. Das Ansteigen der  $K_{Mo}$ -Werte bei niedrigen Molybdatkonzentrationen zeigt, dass die Polyanionen in sauren Molybdatlösungen bereits bei Konzentrationen  $< 0,1m$  weitgehend zu niedriger kondensierten Ionen (wahrscheinlich zu monomeren Teilchen) abgebaut werden.

## V. Die Komplexbildung des Natriummolybdates

-----  
mit Orthotellursäure in Lösungen verschie-

-----  
dener Azidifikationen  
-----

### 1 ) Ausführung der Messungen

In einigen Vorversuchen wurde zunächst ermittelt, welches Alkalimolybdat sich am besten für die Untersuchungen über die Komplexbildung zwischen Orthotellursäure und Molybdaten eignet. Dabei zeigte sich, dass es nicht möglich ist, vom Kaliummolybdat eine Lösung jeder gewünschten Azidifikation herzustellen. Löst man Kaliummolybdat zunächst in Wasser und setzt dann Säure hinzu, so bildet sich augenblicklich ein Niederschlag. - Die gleichen Vorversuche wurden mit Natriummolybdat durchgeführt. Von diesem Alkalimolybdat ließ sich für alle Azidifikationen eine beständige Lösung herstellen, so dass, da sich im Glaubersalz-Eis-Eutektikum auch ein geeignetes kryoskopisches Lösungsmittel fand, alle Messungen mit Natriummolybdat in dem genannten Eutektikum vorgenommen werden konnten.

Sowohl vom Natriummolybdat als auch von der Tellursäure wurden konzentrierte Stammlösungen hergestellt.

Die Natriummolybdatstammlösung war bei allen Azidifikationen 0,36 m. Die Tellursäurestammlösung war

0,06 m.

Die kryoskopischen Messungen wurden in der in Kapitel IV,<sup>1)</sup> beschriebenen Art und Weise ausgeführt. Nachdem die Gefrierpunktserniedrigung der reinen Molybdatlösung bestimmt worden war, mußte hier lediglich als weiterer Elektrolyt eine Tellursäurelösung zugesetzt werden und die dadurch hervorgerufene Depression gemessen werden. Da jede Untersuchungsreihe bei bestimmter Azidifikation wie eine Titration von Natriummolybdat mit Tellursäure durchgeführt werden sollte, war es notwendig, die Molybdatkonzentrationen bei allen Messungen einer solchen Reihe möglichst gleich zu halten.

Um dieses bei der Gleichgewichtsmethode in verschiedenen Meßlösungen zu erreichen, mußten die Bedingungen bei allen Messungen möglichst konstant gehalten werden. Dazu gehört vor allem, daß bei den Untersuchungen die Gesamtmenge der eutektischen Lösung stets gleich war. Deshalb wurde von der Glaubersalzlösung jeweils so viel vorgelegt, daß sich zusammen mit den 5 ml bzw. 2,5 ml der Molybdatstammlösung und x ml Tellursäurelösung insgesamt 90 ml ergaben. Außerdem mußte die Zeit, die zum Ausfrieren der festen Phase nötig ist, bei allen Messungen gleich groß sein, damit stets die annähernd gleiche Menge Eis bzw. Glaubersalz gebildet wurde. Durch Einhalten dieser Bedingungen konnte erzielt werden, daß zwischen den Molybdatkonzentrationen der einzelnen Messungen nur Ab-

weichungen von maximal 2 % auftraten.

Die Menge der zugefügten Tellursäurelösung wurde so variiert, dass die Verhältnisse Mo : Te zwischen den Grenzen  $\sim 3 : 1$  und  $\sim 25 : 1$  erfaßt wurden.

Bei der Komplexbildung werden Wasserstoffionen frei. Deshalb mußte bei diesen Untersuchungen auch nach Zugabe der Tellursäure eine  $p_H$  - Messung durchgeführt werden.

Zur Ermittlung der während der kryoskopischen Messungen vorliegenden Konzentration wurde wieder der Molybdänehalt analytisch bestimmt. Daraus ergibt sich auch der Gehalt an Tellursäure, da sich durch das Ausfrieren von Eis und Glaubersalz das vorgegebene Verhältnis Mo : Te nicht ändert.

## 2 ) Die Messungen und ihre Ergebnisse

Es wurden salzkryoskopische Messungen an Natriummolybdatlösungen der Azidifikationen 1,60 ; 1,50 ; 1,33 ; 1,14 und 1,00 durchgeführt.

In den stärker sauren Lösungen ( Azidifikation  $> 1,33$  ) konnte bei Molybdatkonzentrationen  $\sim 0,02$  m gemessen werden. Dagegen durfte die Molybdatkonzentration in den weniger sauren Lösungen wegen der Schwerlöslichkeit der aus diesen Lösungen fällbaren Natriumtel-

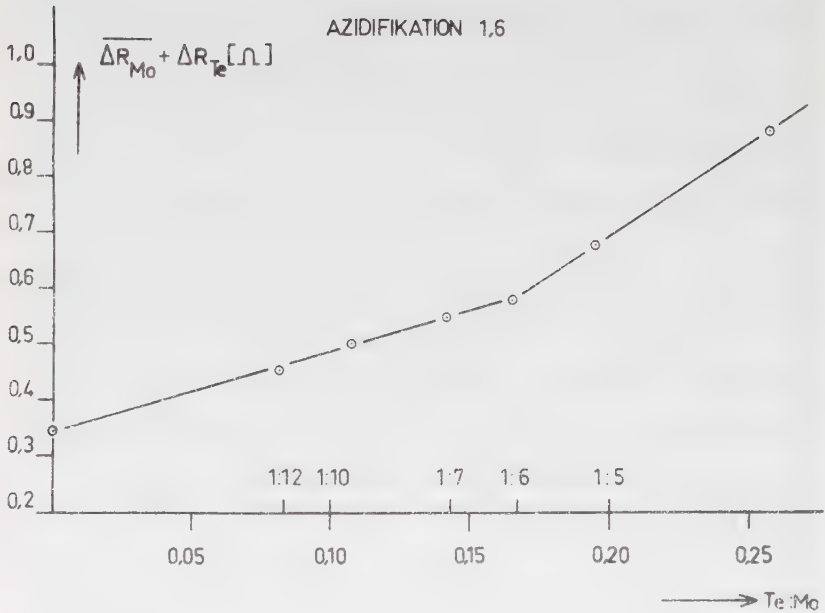


Abb. VII Graphische Darstellung der Funktion  $\overline{\Delta R_{Mo}} + \Delta R_{Te} = f( Te : Mo )$  für die Azidifikation 1,60

lurmolybdate <sup>+) nicht größer als 0,01 m sein .</sup>

<sup>+) Salze der Zusammensetzung  $Me_6^I [TeMo_6O_{24}]^{13)}$  lassen sich präparativ beim  $p_H$  dieser Lösungen darstellen. Ihre Struktur wurde durch röntgenographische Untersuchungen <sup>10)</sup> sichergestellt.</sup>

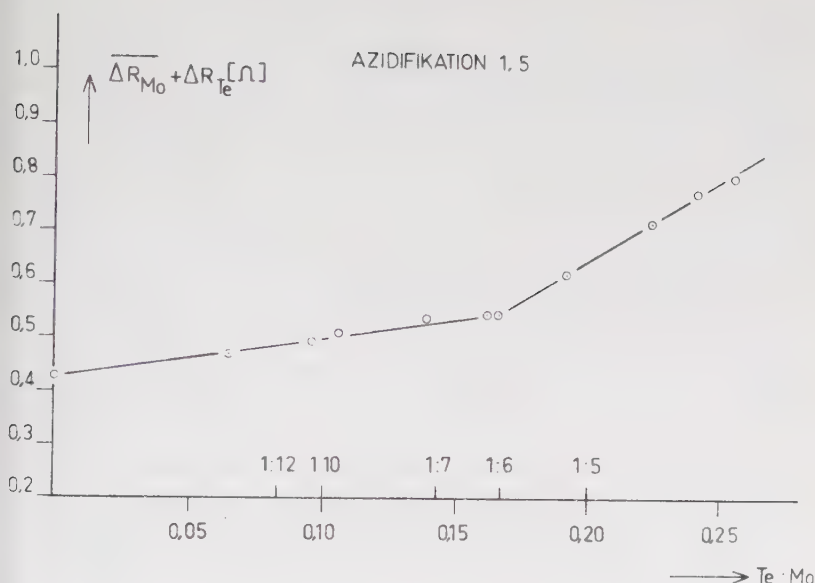


Abb. VIII Graphische Darstellung der Funktion  $\Delta R_{Mo} + \Delta R_{Te} = f( Te : Mo )$  für die Azidifikation 1,50

In den Tabellen VIII -XII ( s. Anhang, Seite 60) werden die Meßergebnisse und ihre Auswertungen gezeigt.

In den Abb. VII - XI sind die Widerstandsänderungen des NTC als Funktion vom Mischungsverhältnis  $Te : Mo$  in den Lösungen verschiedenen Säuregrades aufgetragen. Diese Widerstandsänderungen entsprechen den Gefrierpunktsdepressionen, die auf die Anwesenheit von Molyb-

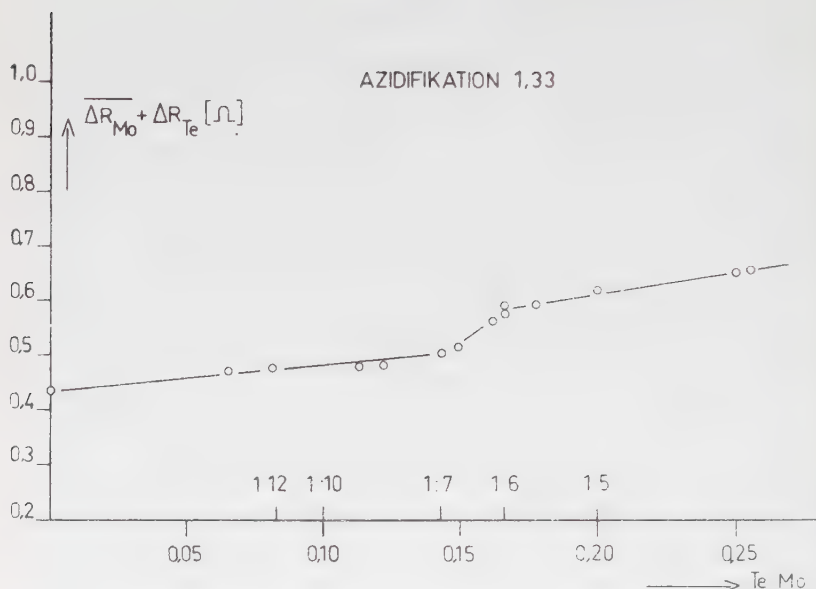


Abb. IX Graphische Darstellung der Funktion  
 $\overline{\Delta R_{Mo}} + \Delta R_{Te} = f( Te : Mo )$  für die  
 Azidifikation 1,33

ationen, Orthotellursäure und ihrer Komplexverbindungen zurückzuführen sind. Die durch  $H^+$ -Ionen verursachte Depression ( bzw. die entsprechende Widerstandsänderung ) ist in den aufgetragenen  $\Delta R$ -Werten nicht mehr enthalten.

Die Abb. VII und VIII zeigen, dass die  $( \overline{\Delta R_{Mo}} + \Delta R_{Te} )$ -Werte mit steigendem Te : Mo - Verhältnis linear an-

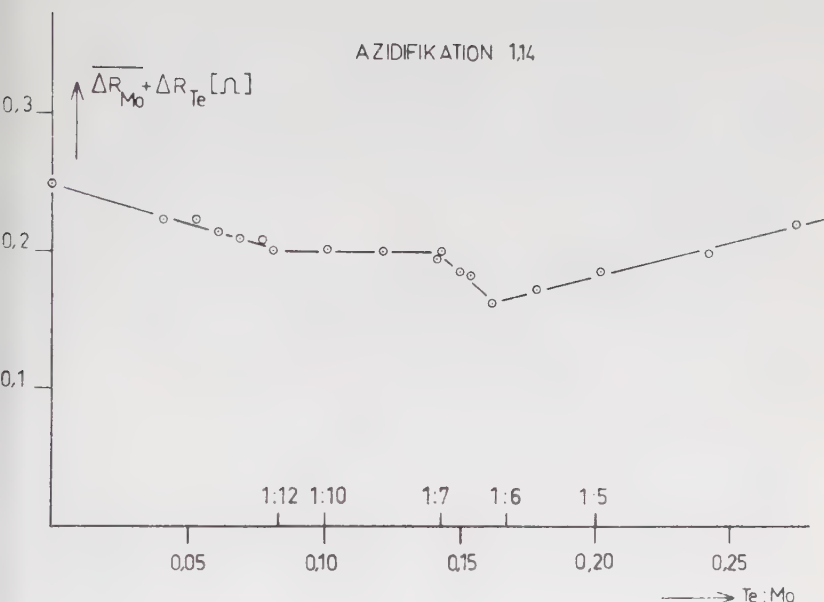


Abb. X Graphische Darstellung der Funktion  
 $\overline{\Delta R_{Mo}} + \Delta R_{Te} = f( Te : Mo )$  für die  
 Azidifikation 1,14

steigen. Nach Überschreiten des Molverhältnisses  
 1 : 6 ist eine deutliche Richtungsänderung zu er-  
 kennen. Die Kurven beweisen, dass sich in den Lösun-  
 gen eine Komplexverbindung zwischen Tellursäure und  
 Molybdationen im Verhältnis 1 : 6 gebildet haben  
 muß. Der stärkere Anstieg von  $\overline{\Delta R_{Mo}} + \Delta R_{Te}$  bei  
 Te : Mo-Verhältnissen  $> 1 : 6$  ist darauf zurückzu-

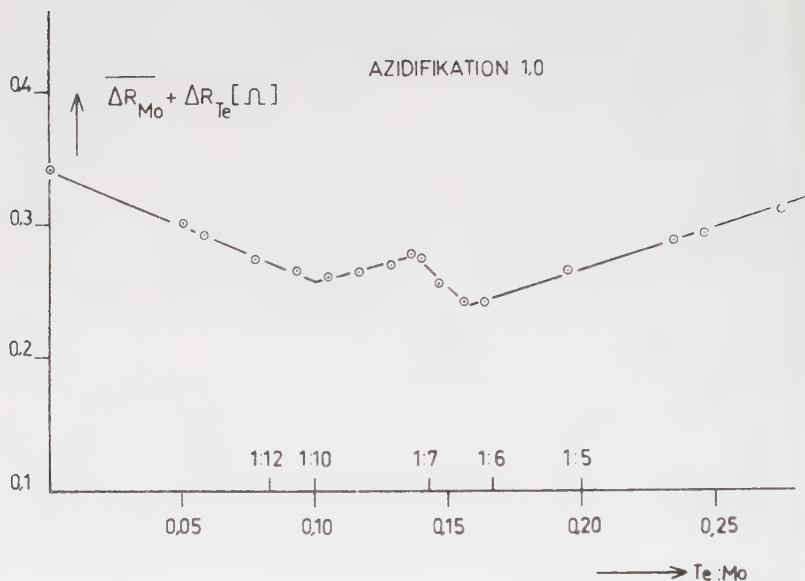


Abb. XI Graphische Darstellung der Funktion

$$\overline{\Delta R_{Mo}} + \Delta R_{Te} = f( Te : Mo ) \text{ für die}$$

Azidifikation 1,00

führen, dass die zugesetzte Orthotellursäure nicht mehr komplex gebunden wird und deshalb in verstärktem Maße die Teilchenzahl ( die ja  $\Delta R$  proportional ist ) in der Lösung erhöht.

Für Lösungen der Azidifikation 1,33 besteht die Funktion  $\overline{\Delta R_{Mo}} + \Delta R_{Te} = f( Te : Mo )$  aus drei geradlini-

gen Teilstücken mit Richtungsänderungen bei den

Te : Mo -Verhältnissen 1 : 7 und 1 : 6 ( vgl. Abb. IX ).

In den weniger sauren Lösungen ( Azidifikation 1,14 )

tritt noch eine weitere Komplexverbindung mit dem

Te : Mo - Verhältnis 1 : 12 ( Abb. X ) auf.

Bei der Azidifikation 1,00 ( Abb. XI ) liegen die

Schnittpunkte nicht ganz genau bei den geradzahligen

Verhältnissen 1 : 6 , 1 : 7 und 1 : 12 . Das ist wohl

darauf zurückzuführen, dass in dieser schwach sauren

Lösung bei der geringen Molybdatkonzentration die Kom-

plexe bereits zu einem erheblichen Teil dissoziiert

sind.

### 3 ) Diskussion der Meßergebnisse

Der ( 1:6 ) - Komplex ist bereits seit langem bekannt. So wurden von A. Rosenheim <sup>13)</sup> mehrere Salze der Zusammensetzung  $\text{Me}_6^{\text{I}}(\text{TeMo}_6\text{O}_{24}) \cdot n\text{aq}$  dargestellt. Allerdings wurde erstmalig von M. Groß <sup>1)</sup> beobachtet, dass sich die Komplexverbindungen auch bei Zugabe von Ortho-

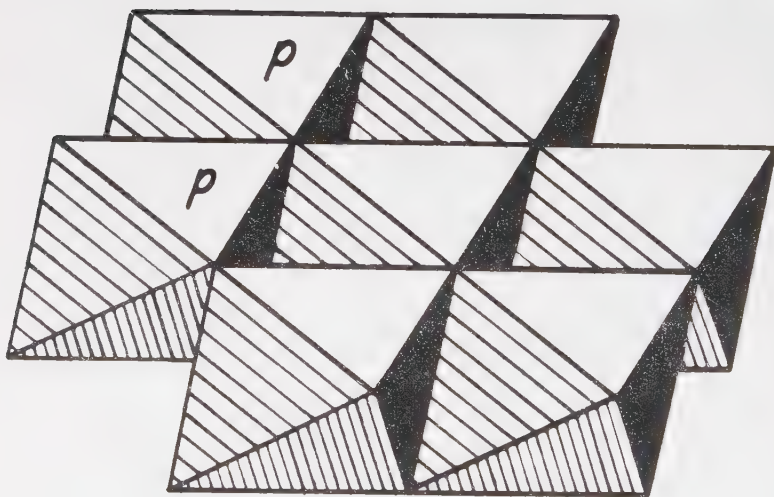


Abb. XII Die räumliche Struktur des  $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

tellursäure zu einer bereits angesäuerten Molybdatlösung bilden. Das ist bei einer Heteropolyverbindung nicht unbedingt vorauszusetzen; denn teilweise entstehen Heteropolyverbindungen nur, wenn eine Lösung des monomeren Anions gleichzeitig mit dem Komplexbildner angesäuert wird.

Die Struktur des  $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurde von J. Lindqvist <sup>10)</sup> <sup>14)</sup> aufgeklärt. Das  $\text{Te}^{6+}$  sitzt im Zentrum eines aus 6  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern über Kanten verbundenen ebenen  $\text{Mo}_6\text{O}_{24}$ -Ringes (Abb. XII).

Die Existenz eines (1:7)-Komplexes und eines (1:12)-Komplexes wurde erstmalig von M. Groß vermutet und von E. Gegner durch spektroskopische Untersuchungen bestätigt. Kristallisierte Verbindungen dieser Komplextypen sind bisher nicht bekannt. Die Untersuchungen von M. Groß <sup>1)</sup> und E. Gegner <sup>2)</sup> erlaubten es nicht, den Beständigkeitsbereich der verschiedenen Komplexarten scharf abzugrenzen, da sich bei konduktometrischen und spektralphotometrischen Titrationen im Gegensatz zur kryoskopischen Titration zu viele Meßgrößen überlagern, um alle in einer Lösung nebeneinander beständigen Komplexe nachweisen zu können.

Der (1:7)-Komplex entsteht offensichtlich dadurch, dass sich ein Tellursäuremolekül an ein Paramolybdat-  
ion,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , anlagert. Im  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  hat das Polyanion nach Lindqvist <sup>10)</sup> folgende Struktur

(Abb. XIII) :

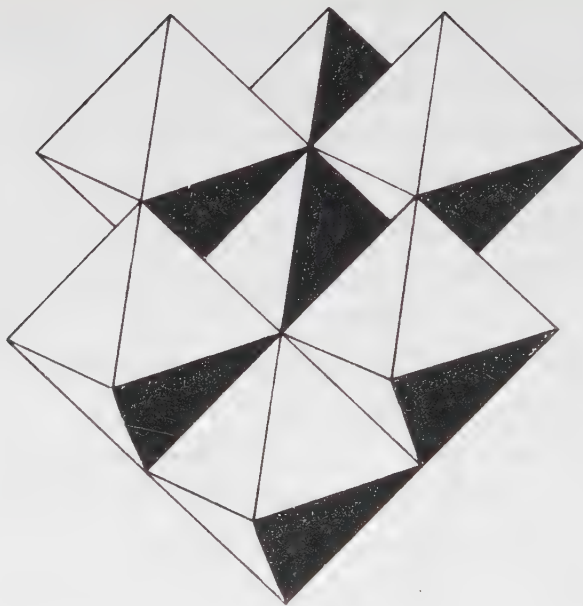
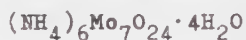


Abb.XIII Räumliche Struktur des Salzes



Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Paramolybdat auch in Lösung diese, einer Schüssel ähnliche, Form besitzt. Demzufolge müßte es sehr gut zur Komplexbildung geeignet sein. Die Frage, ob es sich bei dem Komplex um eine lockere Anlagerungsverbindung,  $[\text{H}_6\text{TeO}_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ , handelt, oder um eine durch Kondensation stabilisierte Heteropolyverbindung, etwa der Zusammensetzung  $[\text{H}_2\text{TeMo}_7\text{O}_{28}]^{6-}$ , läßt sich bis jetzt

nicht eindeutig beantworten. Das Ergebnis der vorliegenden Messungen spricht eher für einen Anlagerungs-Komplex; denn es ist zu erkennen, dass in Lösungen der Azidifikation 1,14, in denen sich hauptsächlich Paramolybdatationen,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , befinden werden, der ( 1:7 )-Komplex bei weitem nicht so stabil ist wie der ( 1:6 )-Komplex. Die Teilchenzahl beim Molverhältnis  $\text{Te} : \text{Mo} = 1 : 7$  ist größer als beim Molverhältnis  $\text{Te} : \text{Mo} = 1 : 6$ , obwohl es umgekehrt sein müsste, wenn die Komplexbildung in beiden Fällen gleich stark wäre.

Der ( 1:12 ) - Komplex ist wohl, wie schon E. Gagner <sup>2)</sup> ausführte, als Verbindung von Orthotellursäure mit zwei Hexamolybdatringen aufzufassen, da es äußerst unwahrscheinlich ist, dass in schwach sauren Molybdatlösungen dekamere Anionen vorliegen. Der ( 1:12 ) - Komplex ist sicher eine lockere Anlagerungsverbindung; denn die Teilchenzahl beim  $\text{Te} : \text{Mo}$  - Verhältnis 1 : 12 in Lösungen der Azidifikation 1,00 und 1,14 ist größer als beim Verhältnis 1 : 6, obwohl sie bei vollständiger Komplexbildung nur halb so groß sein dürfte.

Da die Teilchenzahl ein gutes Maß für die Stabilität der Komplexe ist, soll im Folgenden der Wert

$$\frac{\Delta R_{\text{Mo}} + \Delta R_{\text{Te}}}{c_{\text{Mo}}}, \text{ der der Teilchenzahl proportional}$$

ist, als Funktion der Azidifikation für die verschiedenen Komplexverbindungen aufgetragen werden ( Abb. XIV ) .

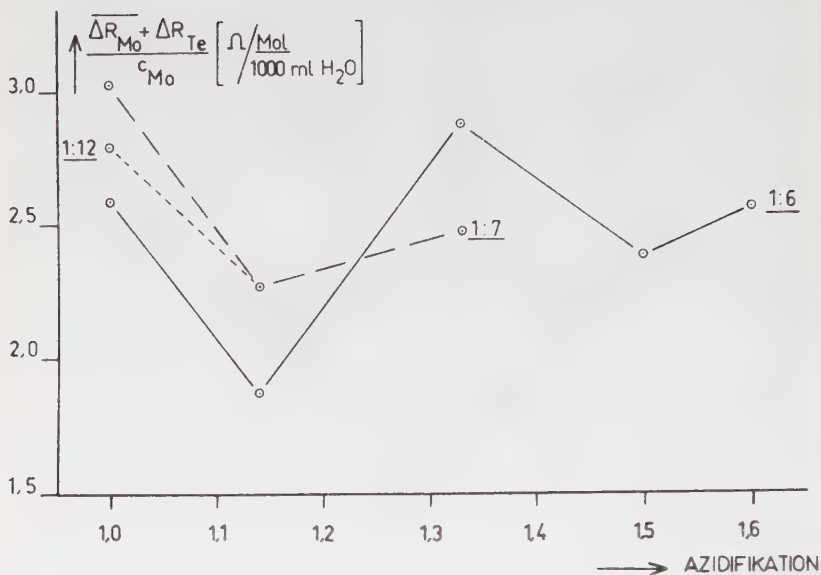


Abb. XIV Graphische Darstellung der Funktion

$$\frac{\overline{\Delta R_{Mo}} + \Delta R_{Te}}{c_{Mo}} = f(\text{Azidifikation})$$

Die graphische Darstellung zeigt, dass der ( 1:6 )-Komplex in Abhängigkeit vom Säuregrad der Lösung z w e i Beständigkeitsmaxima hat. Das ist nur so zu erklären, dass sich dieser Komplex mit zwei verschiedenen Ligandionen bilden kann, deren jeweilige Konzentration für die Beständigkeit des Komplexes bestimmend

ist. Damit wird die auch von M.Groß <sup>1)</sup> geäußerte Vermutung, dass zwei hexamere Polymolybdaten verschiedener Struktur existieren müssen, vollauf bestätigt.

M.Groß nimmt an, dass in weniger sauren Lösungen ein Ion  $\text{H}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}^{6-}$  existiert, in Lösungen der Azidifikation 1,50 dagegen ein Ion  $\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{3-}$ .

Um eine quantitative Aussage machen zu können, wie sich die Teilchenzahl in der eutektischen Lösung bei der Bildung der Komplexe ändert, wurde für die Konzentration, bei der die Messungen durchgeführt wurden, die relative Teilchenzahl berechnet. Alle zu dieser Rechnung verwendeten Werte wurden als Mittelwerte den Tabellen VIII - XII ( s. Anhang ) entnommen.

Für die reinen Molybdatlösungen der verschiedenen Azidifikationen ergeben sich folgende relative Teilchenzahlen  $i$  und mittlere Kondensationsgrade  $\bar{p}$  :

Tabelle XIII

| Az.  | c $\frac{\text{Mole Mo}}{1000\text{g H}_2\text{O}}$ | $i$    | $\bar{p}$ |
|------|-----------------------------------------------------|--------|-----------|
| 1,60 | $2,270 \cdot 10^{-2}$                               | 0,1393 | 7,18      |
| 1,50 | $2,290 \cdot 10^{-2}$                               | 0,1497 | 6,01      |
| 1,33 | $2,030 \cdot 10^{-2}$                               | 0,1882 | 5,26      |
| 1,14 | $0,879 \cdot 10^{-2}$                               | 0,2513 | 3,98      |
| 1,00 | $0,909 \cdot 10^{-2}$                               | 0,3534 | 2,83      |

Die relativen Teilchenzahlen in den Lösungen beim  
Te : Mo - Verhältnis der verschiedenen Komplexver-  
bindungen zeigt Tabelle XIV.

Tabelle XIV

( 1:6 ) - Komplex :

| Az.  | $\bullet \frac{\text{Mole Mo}}{1000\text{g H}_2\text{O}}$ | K <sup>0</sup> /Mol | i      |
|------|-----------------------------------------------------------|---------------------|--------|
| 1,60 | $2,288 \cdot 10^{-2}$                                     | 0,4021              | 0,2278 |
| 1,50 | $2,320 \cdot 10^{-2}$                                     | 0,3742              | 0,2128 |
| 1,33 | $2,023 \cdot 10^{-2}$                                     | 0,4508              | 0,2558 |
| 1,14 | $0,884 \cdot 10^{-2}$                                     | 0,3024              | 0,1724 |
| 1,00 | $0,918 \cdot 10^{-2}$                                     | 0,4078              | 0,2326 |

( 1:7 ) - Komplex :

| Az.  | $\bullet \frac{\text{Mole Mo}}{1000\text{g H}_2\text{O}}$ | K <sup>0</sup> /Mol | i      |
|------|-----------------------------------------------------------|---------------------|--------|
| 1,33 | $2,023 \cdot 10^{-2}$                                     | 0,3887              | 0,2203 |
| 1,14 | $0,884 \cdot 10^{-2}$                                     | 0,3485              | 0,2000 |
| 1,00 | $0,918 \cdot 10^{-2}$                                     | 0,4796              | 0,2703 |

( 1:12 ) - Komplex :

| Az.  | $\bullet \frac{\text{Mole Mo}}{1000\text{g H}_2\text{O}}$ | K <sup>0</sup> /Mol | i      |
|------|-----------------------------------------------------------|---------------------|--------|
| 1,14 | $0,879 \cdot 10^{-2}$                                     | 0,3570              | 0,2020 |
| 1,00 | $0,918 \cdot 10^{-2}$                                     | 0,4433              | 0,2532 |

Die Zwischenwerte der Rechnungen sind aus den Tabellen VIII - XII ( s. Anhang ) zu entnehmen.

Da die Konzentration an freien Molybdationen durch die Komplexbildung stark erniedrigt wird, ist es sehr wahrscheinlich, dass als Dissoziationsprodukt neben Orthotellursäure nur monomere Molybdationen auftreten.

Der ( 1:12 ) - Komplex dissoziiert dann in :

12  $\text{HMoO}_4^-$  und Tellursäure, d.h. in 13 Teilchen,

der ( 1:7 ) - Komplex in :

7  $\text{HMoO}_4^-$  und Tellursäure, also in 8 Teilchen,

und der ( 1:6 ) - Komplex in :

6  $\text{HMoO}_4^-$  und Tellursäure, also in 7 Teilchen.

Unter dieser Voraussetzung läßt sich errechnen, dass folgende prozentuale Anteile ( y ) der Komplexe zerfallen sind :

(1:6)-Komplex:      (1:7)-Komplex:      (1:12)-Komplex:

| Az.    y |      | Az.    y |       | Az.    y |       |
|----------|------|----------|-------|----------|-------|
| 1,60     | 6,3% | ----     | ----  | ----     | ----  |
| 1,50     | 4,8% | ----     | ----  | ----     | ----  |
| 1,33     | 9,4% | 1,33     | 8,2%  | ----     | ----  |
| 1,14     | 0,9% | 1,14     | 5,9%  | 1,14     | 13,3% |
| 1,00     | 6,9% | 1,00     | 13,3% | 1,00     | 17,0% |

Der stabilste Komplex ist der ( 1:6 ) - Komplex bei der Azidifikation 1,14.

Aus der Untersuchung der Komplexbildung in Verbindung mit der Bestimmung des mittleren Kondensationsgrades der Polymolybdaten ergibt sich folgendes Bild für die verschiedenen Polyanionen in sauren Molybdatlösungen :

In Lösungen der Azidifikation 1,00 besteht ein Gleichgewicht zwischen monomeren  $\text{HMoO}_4^-$  und einem hexameren Ion, wahrscheinlich  $\text{H}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}^{6-}$ . Dieses Polyanion bindet unter Einwirkung von  $\text{H}^+$ - Ionen durch Kondensation komplex ein weiteres  $\text{HMoO}_4^-$  unter Bildung des  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ :



Das Heptamolybdat spaltet bei weiterem Ansäuern wieder ein  $\text{HMoO}_4^-$  ab und geht in ein hexameres Teilchen über, das sich strukturell von  $\text{H}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}^{6-}$  unterscheidet, wahrscheinlich in ein  $\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{3-}$ . Die in Lösungen höherer Azidifikation als 1,14 existierenden heptameren Teilchen liegen sicher als  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ , also als protonierte Paramolybdaten vor. Ein  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$  würde der Azidifikation 1,28 entsprechen

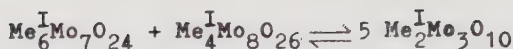


Dass in diesen sauren Lösungen noch heptamere Ionen vorhanden sind, geht daraus hervor, dass selbst in Lösungen der Azidifikation 1,33 noch ein ( 1:7 ) -

Komplex entsteht, der in 0,02 m Lösung nur zu 8,2% dissoziiert ist.

Es ist wahrscheinlich, dass sich das heptamere Ion beim Ansäuern nicht nur durch Abgabe, sondern auch durch die Aufnahme von  $\text{HMoO}_4^-$  stabilisieren kann. Ebenso, wie das Heptamolybdat ein Tellursäuremolekül anlagern kann, sollte es auch ein Molybdatteilchen komplex binden können. Durch Kondensation könnte es dann in ein  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  übergehen. So ließe sich die Entstehung der kristallisierten Metamolybdate deuten. Ein oktameres Molybdat ließ sich zwar nicht durch Komplexbildung nachweisen. Das ist aber auch nicht zu erwarten, da ein solches Polyanion räumlich völlig abgeschlossen sein würde und infolgedessen keine Tendenz zur Komplexbildung zeigen könnte. Auf alle Fälle ist damit zu rechnen, dass bei der Azidifikation 1,50 ein mehr oder weniger großes Beständigkeitsgebiet für Oktamolybdate existiert. Der Nachweis von dodekameren Molybdaten in Lösungen der Azidifikation  $\gg 1,50$  durch Ch.Thieme <sup>3)</sup> wurde bereits erwähnt.

Unklar ist noch, auf welchem Wege die kristallisierten sog. Trimolybdate entstehen. Vielleicht leiten sie sich von einem  $\text{H}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{4-}$  ab. Sie können aber auch, wie J.Lindqvist <sup>10)</sup> annimmt, durch gemeinsamen Einbau von Hepta- und Oktamolybdaten in ein und dasselbe Kristallgitter entstehen, so dass in dessen Elementarzelle beide Polyanionenarten enthalten sind :



Die hier mitgeteilten salzkryoskopischen Untersuchungen gestatten es jetzt, die Existenzgebiete der Polyanionen, die in Molybdatlösungen verschiedenen Säuregrades vorliegen, in einem schematischen Diagramm festzulegen. Man sieht, welche Polyanionen in den verschiedenen Bereichen der Azidifikation nebeneinander existieren können. Genaue Zahlenangaben können jedoch noch nicht gemacht werden.

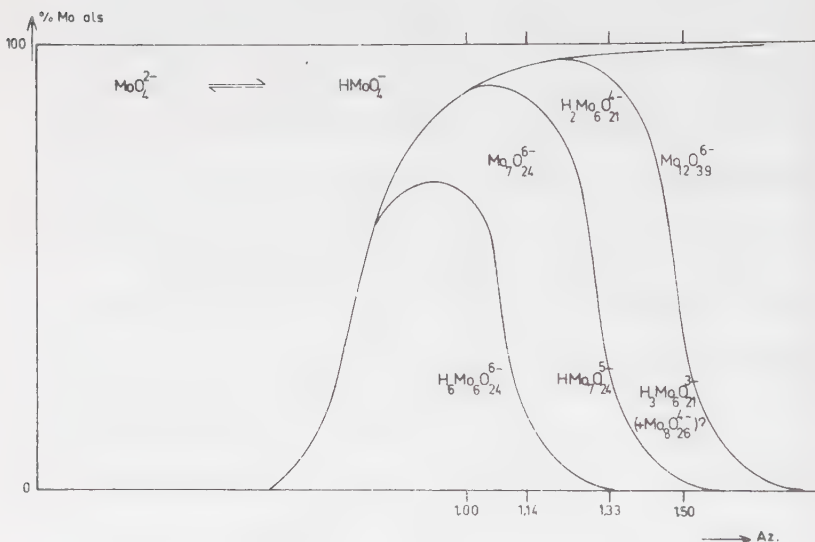


Abb XV Schematisches Diagramm über die Existenzgebiete der Polyanionen, die in Molybdatlösungen verschiedenen Säuregrades vorliegen

## VI. Fehlerbetrachtung

Zunächst ist bei den Widerstandswerten des Thermistors am Fixpunkt eine, wenn auch geringe, Streuung zu beobachten. Für die Streuung innerhalb einer Meßreihe ist die verschiedene Korngröße der festen Phase in den einzelnen Meßlösungen verantwortlich zu machen, die bei der hohen Empfindlichkeit der Apparatur bereits zum Tragen kommt. Die Differenzen der Widerstandswerte des Thermistors zwischen zwei Meßreihen sind dadurch zu erklären, dass die Kurbeldekade ausgebaut und gereinigt werden mußte, wodurch sich die Bedingungen innerhalb der Apparatur jeweils um ein Geringes änderten. Da bei der Methode der Gleichgewichtstemperaturmessung praktisch Differenzmessungen vorgenommen werden, fällt die geringe Streuung der Fixpunktwerte bei der eigentlichen Auswertung nicht ins Gewicht.

Der Fehler, der bei den Messungen des  $p_H$ -Wertes der eutektischen Lösungen bei genau eingestellter Temperatur von  $0^{\circ}\text{C}$  mit dem Knick -  $p_H$  - Meter auftritt, beträgt  $\pm 0,02 p_H$ . Das wären z.B. bei dem  $p_H = 3,65$  (Azidifikation 1,50)  $\pm 0,55\%$ , bei dem  $p_H = 3,18$  (Azidifikation 1,60)  $\pm 0,63\%$ .

Die quantitative Molybdatbestimmung in der eutektischen Lösung ist mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5\%$  durchzuführen.

Für die Kurven der Funktion  $\overline{\Delta R_{\text{Mo}}} + \Delta R_{\text{Te}} = f( \text{Te} : \text{Mo} )$   
wurde die maximale Abweichung der Meßpunkte von der  
durch die Punkte gelegten Ausgleichsgeraden bestimmt.  
Sie beträgt für die

|                    |   |      |
|--------------------|---|------|
| Azidifikation 1,60 | : | 2,2% |
| Azidifikation 1,50 | : | 2,3% |
| Azidifikation 1,33 | : | 2,1% |
| Azidifikation 1,14 | : | 2,5% |
| Azidifikation 1,00 | : | 1,5% |

## VII. Zusammenfassung

---

Mit Hilfe salzkryoskopischer Messungen im Glaubersalz-Eis-Eutektikum wurde der Ionenzustand verdünnter saurer Molybdatlösungen untersucht. Durch Verwendung einer hochempfindlichen Apparatur, die eine Messung von Temperaturdifferenzen in der Größenordnung von nur  $10^{-5}^{\circ}\text{C}$  gestattet, war es möglich, Teilchenzahlbestimmungen an 0,01 m Molybdatlösungen durchzuführen.

Die Messungen ergaben, dass die in konzentrierten sauren Molybdatlösungen vorliegenden Polyanionen bereits in Lösungen, die  $< 0,15$  m sind, merklich in niedermolekulare, wahrscheinlich monomere, Anionen aufgespalten werden.

Ein Vergleich der Untersuchungsergebnisse verschiedener physikalischer Meßmethoden zeigt, dass auch in konzentrierten sauren Molybdatlösungen mehrere Arten von Polyanionen nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen. Einige dieser Polyanionen lassen sich dadurch nachweisen, dass sie charakteristische Komplexverbindungen mit Orthotellursäure bilden.

Diese Komplexbildung wurde jetzt durch salzkryoskopische Titration verschieden stark angesäuerter Molybdatlösungen mit Orthotellursäure untersucht. Durch die

Messungen konnten die Existenzgebiete der Hexamolyb-  
dationen, die mit Orthotellursäure Komplexe mit dem  
Te : Mo - Verhältnis 1:6 und 1:12 bilden, und der  
Heptamolybationen, die einen 1-Tellur-7-Molybdatkom-  
plex bilden, bestimmt werden. Ferner wurde bewiesen,  
dass in sauren Molybdatlösungen zwei strukturell ver-  
schiedene Hexamolybationen der wahrscheinlichen Zusam-  
mensetzung  $\text{H}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}^{6-}$  und  $\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{3-}$  existieren.

Aus den kryoskopischen Messungen, die einen Anhalts-  
punkt für die Beständigkeit der verschiedenen Komplex-  
verbindungen geben, ließ sich erkennen, dass der ( 1:6 )-  
Komplex wahrscheinlich als durch Kondensation stabi-  
lisierte Heteropolyverbindung,  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ , vor-  
liegt, während der ( 1:7 ) - Komplex eine relativ lok-  
kere Anlagerungsverbindung von Orthotellursäure an ein  
Heptamolybation darstellt. Der ( 1:12 ) - Komplex ist  
als Anlagerungskomplex von Orthotellursäure an zwei  
Hexamolybationen aufzufassen.

Die Übergänge zwischen den einzelnen Polymolybationen  
lassen sich durch die Untersuchungen anschaulich er-  
klären, da zwischen dem Bildungsmechanismus der Komplex-  
verbindungen und den strukturellen Umwandlungen der  
verschiedenen Polymolybationen weitgehende Analogie  
besteht.

VIII. Literaturverzeichnis

-----

- |                                  |                                                                                                                                                             |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1) M.Groß                        | Diplomarbeit (1963),FU Berlin                                                                                                                               |
| 2) E.Gegner                      | Diplomarbeit (1963),FU Berlin                                                                                                                               |
| 3) Ch.Thieme                     | Diss. (1962),FU Berlin                                                                                                                                      |
| 4) R.Loewenherz                  | Z.phys.chem. <u>18</u> ,71 (1895)                                                                                                                           |
| 5) E.Cornee und<br>N.Müller      | C.R.hebd.Séances Acad.Sci.<br><u>194</u> ,1735 (1932)                                                                                                       |
| 6) H.Ressel                      | Diss. (1961),TU Berlin                                                                                                                                      |
| 7) H.Kudelka und<br>G.Schuchardt | Veröffentlichung in Vorberei-<br>tung                                                                                                                       |
| vgl. G.Wiese                     | Diplomarbeit (1963),FU Berlin                                                                                                                               |
| 8) K.Wegener                     | Diplomarbeit (1961),FU Berlin                                                                                                                               |
| 9) J.Byé                         | Bull.Soc.chim.France, <u>2</u> ,517<br>(1942)                                                                                                               |
| 10) J.Lindqvist                  | Nova acta Regiae,Sos.Sci.<br>Upsaliensis,SerIV Vol15 Nr.1<br>( Sept.1950)<br>Ark.Kemi <u>2</u> ,349 und 325 (1950)<br>Acta chem.Scand. <u>4</u> ,551 (1950) |
| 11) K.Wegener                    | Diss. (1964),FU Berlin                                                                                                                                      |
| 12) W.Geilmann und<br>F.Weibke   | Z.anorg.allg.Chem. <u>199</u> ,347<br>(1931)                                                                                                                |
| 13) A.Rosenheim                  | Z.Elektrochem. <u>17</u> ,694 (1911)                                                                                                                        |
| 14) J.Lindqvist                  | Acta krystallogr. <u>3</u> ,159 (1950)                                                                                                                      |

T A B E L L E N A N H A N G

Tabelle IV

Werte zur graphischen Darstellung der Funktion  $K_{NaCl} = f(c)$

| $\frac{c_{Cl^-}}{10^{-3}}$                       | $R_0$    | $\Delta R_{Cl^-}$ | $R_0 + \frac{\Delta R_{Cl^-}}{2}$ | $-\frac{dT}{dR} \cdot 10^{-2}$   | $\Delta T \cdot 10^{-3}$ | K                                |
|--------------------------------------------------|----------|-------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| $\frac{\text{Mole}}{1000 \text{ g H}_2\text{O}}$ | Ohm      | Ohm               | Ohm                               | $\frac{\text{Grad}}{\text{Ohm}}$ | $^{\circ}\text{C}$       | $\frac{\text{Grad}}{\text{Mol}}$ |
| 1,24                                             | 2295,262 | 0,140             | 2295,3320                         | 1,57230                          | 2,2012                   | 1,775                            |
| 1,62                                             | 2295,268 | 0,183             | 2295,3595                         | 1,57230                          | 2,8771                   | 1,776                            |
| 2,56                                             | 2295,277 | 0,290             | 2295,4220                         | 1,57220                          | 4,5594                   | 1,782                            |
| 2,63                                             | 2295,137 | 0,298             | 2295,3860                         | 1,57225                          | 4,6883                   | 1,786                            |
| 3,38                                             | 2295,280 | 0,419             | 2295,4895                         | 1,57215                          | 6,5989                   | 1,793                            |
| 4,05                                             | 2295,283 | 0,462             | 2295,5140                         | 1,57205                          | 7,2657                   | 1,794                            |
| 4,60                                             | 2295,281 | 0,526             | 2295,5390                         | 1,57205                          | 8,2616                   | 1,796                            |
| 5,55                                             | 2295,280 | 0,636             | 2295,5980                         | 1,57200                          | 9,9982                   | 1,802                            |

Tabelle V

Werte zur graphischen Darstellung der Funktion  $K_{Mo} = f(c)$

Azidifikation 1,14

| $\frac{g_{Mo}}{10^{-2}}$ | $R_O$<br>Ohm | $\Delta R_{Mo}$<br>Ohm | $R_O + \frac{\Delta R_{Mo}}{2}$<br>Ohm | $-\frac{dT}{dR} / 10^{-2}$<br>$\frac{Grad}{Ohm}$ | $\Delta T / 10^{-3}$<br>O C | $K_{Mo}$<br>$\frac{Grad}{Mol}$ |
|--------------------------|--------------|------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| $\frac{Mole}{1000gH_2O}$ |              |                        |                                        |                                                  |                             |                                |
| 0,874                    | 2294,700     | 0,245                  | 2294,8225                              | 1,57265                                          | 3,853                       | 0,4406                         |
| 0,885                    | 2294,718     | 0,250                  | 2294,8430                              | 1,57265                                          | 3,931                       | 0,4443                         |
| 2,490                    | 2294,700     | 0,614                  | 2295,0070                              | 1,57255                                          | 9,655                       | 0,3878                         |
| 4,550                    | 2294,746     | 1,059                  | 2295,2755                              | 1,57230                                          | 16,651                      | 0,3659                         |
| 6,695                    | 2294,742     | 1,518                  | 2295,5010                              | 1,57215                                          | 23,865                      | 0,3564                         |
| 10,910                   | 2294,773     | 2,400                  | 2295,8730                              | 1,57190                                          | 37,725                      | 0,3456                         |
| 14,080                   | 2294,732     | 2,980                  | 2296,2220                              | 1,57160                                          | 46,832                      | 0,3327                         |
| 16,880                   | 2294,753     | 3,510                  | 2296,5080                              | 1,57140                                          | 55,046                      | 0,3261                         |

Tabelle VI

Werte zur graphischen Darstellung der Funktion  $K_{Mo} = f(c)$ 

Azidifikation 1,33

| $\frac{c_{Mo}}{10^{-2}}$ | $R_0$    | $\Delta R_{Mo}$ | $R_0 + \frac{\Delta R_{Mo}}{2}$ | $-\frac{dT}{dR}/10^{-2}$ | $\Delta T/10^{-3}$ | $K_{Mo}$           |
|--------------------------|----------|-----------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|
| $\frac{Mole}{1000gH_2O}$ | Ohm      | Ohm             | Ohm                             | $\frac{Grad}{Ohm}$       | ° C                | $\frac{Grad}{Mol}$ |
| 1,95                     | 2294,610 | 0,408           | 2294,814                        | 1,57265                  | 6,416              | 0,3291             |
| 2,02                     | 2294,677 | 0,432           | 2294,893                        | 1,57265                  | 6,794              | 0,3369             |
| 2,03                     | 2294,677 | 0,436           | 2294,895                        | 1,57265                  | 6,857              | 0,3386             |
| 2,57                     | 2294,686 | 0,500           | 2294,936                        | 1,57260                  | 7,863              | 0,3060             |
| 3,47                     | 2294,623 | 0,659           | 2294,953                        | 1,57260                  | 10,363             | 0,2984             |
| 4,72                     | 2294,645 | 0,856           | 2295,073                        | 1,57255                  | 13,461             | 0,2852             |
| 8,85                     | 2294,700 | 1,564           | 2295,482                        | 1,57215                  | 24,589             | 0,2778             |
| 13,33                    | 2294,637 | 2,363           | 2295,819                        | 1,57195                  | 37,147             | 0,2789             |

Tabelle VII

Werte zur graphischen Darstellung der Funktion  $K_{Mo} = f(c)$

Azidifikation 1,50

| $\frac{c_{Mo}}{10^{-2}}$ | $R_0$    | $\Delta R_{Mo}$ | $R_0 + \frac{\Delta R_{Mo}}{2}$ | $-\frac{dT}{dR} / 10^{-2}$ | $\Delta T / 10^{-3}$ | $K_{Mo}$           |
|--------------------------|----------|-----------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------|--------------------|
| $\frac{Mole}{1000gH_2O}$ | Ohm      | Ohm             | Ohm                             | $\frac{Grad}{Ohm}$         | $^{\circ}C$          | $\frac{Grad}{Mol}$ |
| 1,06                     | 2294,654 | 0,208           | 2294,758                        | 1,57270                    | 3,2711               | 0,3086             |
| 2,34                     | 2294,680 | 0,445           | 2294,903                        | 1,57260                    | 6,9970               | 0,2994             |
| 2,21                     | 2294,631 | 0,413           | 2294,838                        | 1,57265                    | 6,4942               | 0,2946             |
| 2,69                     | 2294,709 | 0,509           | 2294,964                        | 1,57260                    | 8,0045               | 0,2976             |
| 4,57                     | 2294,642 | 0,822           | 2295,053                        | 1,57255                    | 12,9260              | 0,2828             |
| 4,91                     | 2294,630 | 0,863           | 2295,062                        | 1,57250                    | 13,5730              | 0,2763             |
| 6,61                     | 2294,640 | 1,127           | 2295,204                        | 1,57230                    | 17,7190              | 0,2679             |
| 8,14                     | 2294,659 | 1,387           | 2295,353                        | 1,57225                    | 21,8071              | 0,2678             |
| 11,27                    | 2294,600 | 1,836           | 2295,518                        | 1,57215                    | 28,8647              | 0,2561             |
| 14,04                    | 2294,695 | 2,240           | 2295,815                        | 1,57195                    | 35,2264              | 0,2509             |
| 17,22                    | 2294,674 | 2,736           | 2296,042                        | 1,57185                    | 43,0156              | 0,2498             |

Tabelle VIII

Werte zur graphischen Darstellung der Funktion  $\overline{\Delta R_{Mo}} + \Delta R_{Te} = f( Te:Mo )$   
 Azidifikation 1,60 (  $p_H = 3,18$  )

| $\frac{C_{Mo}}{10^{-2}}$ | Te:Mo          | $R_O$    | $\Delta R_{Mo}$ | $\Delta R_{Te+H}$ | $\Delta R_H$ | $\overline{\Delta R_{Mo} + \Delta R_{Te}}$ |
|--------------------------|----------------|----------|-----------------|-------------------|--------------|--------------------------------------------|
| $\frac{Mole}{1000gH_2O}$ |                | Ohm      | Ohm             | Ohm               | Ohm          | Ohm                                        |
| 2,258                    | 1:12,30=0,0814 | 2294,691 | 0,346           | 0,381             | 0,275        | 0,454                                      |
| 2,241                    | 1: 9,30=0,1075 | 2294,660 | 0,345           | 0,432             | 0,275        | 0,506                                      |
| 2,192                    | 1: 7,10=0,1418 | 2294,673 | 0,345           | 0,659             | 0,456        | 0,550                                      |
| 2,288                    | 1: 6,06=0,1650 | 2294,664 | 0,345           | 0,691             | 0,456        | 0,582                                      |
| 2,365                    | 1: 5,10=0,1953 | 2294,669 | 0,355           | 0,800             | 0,467        | 0,681                                      |
| 2,282                    | 1: 3,80=0,2571 | 2294,664 | 0,351           | 1,001             | 0,467        | 0,882                                      |

Tabelle IX

Werte zur graphischen Darstellung der Funktion  $\overline{\Delta R_{Mo}} + \Delta R_{Te} = f( Te:Mo )$   
 Azidifikation 1,50 (  $p_H = 3,65$  )

| $\frac{c_{Mo}}{10^{-2}}$   | Te : Mo          | $R_0$    | $\Delta R_{Mo}$ | $\Delta R_{Te+H}$ | $\Delta R_H$ | $\overline{\Delta R_{Mo} + \Delta R_{Te}}$ |
|----------------------------|------------------|----------|-----------------|-------------------|--------------|--------------------------------------------|
| $\frac{Mole}{1000g\ H_2O}$ |                  | Ohm      | Ohm             | Ohm               | Ohm          | Ohm                                        |
| 2,32                       | 1:15,54 = 0,0644 | 2295,121 | 0,422           | 0,194             | 0,153        | 0,469                                      |
| 2,35                       | 1:10,44 = 0,0958 | 2295,091 | 0,427           | 0,258             | 0,211        | 0,495                                      |
| 2,26                       | 1: 9,47 = 0,1056 | 2295,136 | 0,433           | 0,158             | 0,075        | 0,511                                      |
| 2,25                       | 1: 7,22 = 0,1358 | 2295,110 | 0,423           | 0,434             | 0,323        | 0,539                                      |
| 2,27                       | 1: 6,19 = 0,1616 | 2295,147 | 0,433           | 0,490             | 0,371        | 0,547                                      |
| 2,32                       | 1: 6,03 = 0,1658 | 2295,110 | 0,425           | 0,490             | 0,371        | 0,547                                      |
| 2,30                       | 1: 5,22 = 0,1916 | 2295,132 | 0,428           | 0,566             | 0,371        | 0,623                                      |
| 2,25                       | 1: 4,46 = 0,2242 | 2295,084 | 0,431           | 0,665             | 0,371        | 0,722                                      |
| 2,29                       | 1: 4,14 = 0,2416 | 2295,147 | 0,427           | 0,721             | 0,371        | 0,778                                      |
| 2,27                       | 1: 3,92 = 0,2551 | 2295,148 | 0,429           | 0,810             | 0,429        | 0,809                                      |

Tabelle X

Werte zur graphischen Darstellung der Funktion  $\Delta R_{\text{Mo}} + R_{\text{Te}} = f(\text{Te:Mo})$   
 Azidifikation 1,33 (  $p_H = 4,53$  )

| $\frac{\text{°Mo}}{10^{-2}}$                  | Te : Mo          | $R_O$    | $\Delta R_{\text{Mo}}$ | $\Delta R_{\text{Te+H}}$ | $\Delta R_H$ | $\Delta R_{\text{Mo}} + \Delta R_{\text{Te}}$ |
|-----------------------------------------------|------------------|----------|------------------------|--------------------------|--------------|-----------------------------------------------|
| $\frac{\text{Mole}}{1000\text{gH}_2\text{O}}$ |                  | Ohm      | Ohm                    | Ohm                      | Ohm          | Ohm                                           |
| 2,029                                         | 1:15,30 = 0,0654 | 2294,623 | 0,432                  | 0,091                    | 0,054        | 0,470                                         |
| 2,025                                         | 1:12,25 = 0,0816 | 2294,611 | 0,436                  | 0,140                    | 0,098        | 0,475                                         |
| 2,016                                         | 1: 8,82 = 0,1134 | 2294,682 | 0,432                  | 0,195                    | 0,151        | 0,477                                         |
| 2,023                                         | 1: 6,97 = 0,1434 | 2294,710 | 0,432                  | 0,264                    | 0,196        | 0,501                                         |
| 2,013                                         | 1: 5,68 = 0,1497 | 2294,709 | 0,453                  | 0,309                    | 0,228        | 0,514                                         |
| 2,023                                         | 1: 6,17 = 0,1621 | 2294,614 | 0,435                  | 0,377                    | 0,250        | 0,560                                         |
| 2,031                                         | 1: 6,02 = 0,1663 | 2294,614 | 0,432                  | 0,405                    | 0,250        | 0,588                                         |
| 2,015                                         | 1: 6,00 = 0,1667 | 2294,664 | 0,431                  | 0,331                    | 0,190        | 0,574                                         |
| 2,022                                         | 1: 5,62 = 0,1780 | 2294,617 | 0,434                  | 0,384                    | 0,228        | 0,589                                         |
| 2,026                                         | 1: 5,00 = 0,2000 | 2294,677 | 0,432                  | 0,346                    | 0,164        | 0,615                                         |
| 2,022                                         | 1: 4,00 = 0,2500 | 2294,677 | 0,464                  | 0,464                    | 0,250        | 0,647                                         |
| 2,039                                         | 1: 3,93 = 0,2551 | 2294,629 | 0,432                  | 0,545                    | 0,327        | 0,651                                         |

Tabelle XI

Werte zur graphischen Darstellung der Funktion  $\overline{\Delta R_{Mo} + \Delta R_{Te}} = f(\text{Te:Mo})$   
Azidifikation 1,14 ( $P_H = 5,30$ )

| $\frac{c_{Mo}}{10^{-3}}$        | Te : Mo   | $R_O$    | $\Delta R_{Mo}$ | $\Delta R_{Mo+Te+H}$ | $\Delta R_H$ | $\overline{\Delta R_{Mo} + \Delta R_{Te}}$ |
|---------------------------------|-----------|----------|-----------------|----------------------|--------------|--------------------------------------------|
| $\frac{\text{Mole}}{1000gH_2O}$ |           | Ohm      | Ohm             | Ohm                  | Ohm          | Ohm                                        |
| 8,74                            | 1:24,77 = | 2294,645 | 0,244           | 0,223                | ----         | 0,223                                      |
| 8,85                            | 1:19,05 = | 2294,686 | 0,250           | 0,223                | ----         | 0,223                                      |
| 8,83                            | 1:16,52 = | 2294,549 | 0,241           | 0,214                | ----         | 0,214                                      |
| 8,81                            | 1:14,58 = | 2294,636 | 0,255           | 0,209                | ----         | 0,209                                      |
| 8,75                            | 1:13,04 = | 2294,645 | 0,255           | 0,208                | ----         | 0,208                                      |
| 8,79                            | 1:12,39 = | 2294,618 | 0,240           | 0,200                | ----         | 0,200                                      |
| 8,84                            | 1: 9,91 = | 2294,646 | 0,255           | 0,209                | ----         | 0,200                                      |
| 8,83                            | 1: 8,26 = | 2294,600 | 0,251           | 0,209                | 0,09         | 0,200                                      |
| 8,84                            | 1: 7,08 = | 2294,617 | 0,250           | 0,218                | 0,23         | 0,195                                      |
| 8,79                            | 1: 7,02 = | 2294,618 | 0,245           | 0,222                | 0,23         | 0,199                                      |
| 8,80                            | 1: 6,69 = | 2294,705 | 0,253           | 0,209                | 0,23         | 0,185                                      |
| 8,75                            | 1: 6,64 = | 2294,623 | 0,255           | 0,237                | 0,55         | 0,182                                      |
| 8,84                            | 1: 6,19 = | 2294,646 | 0,256           | 0,209                | 0,46         | 0,163                                      |
| 8,83                            | 1: 5,63 = | 2294,700 | 0,246           | 0,241                | 0,67         | 0,241                                      |
| 8,75                            | 1: 4,96 = | 2294,636 | 0,245           | 0,250                | 0,64         | 0,186                                      |
| 8,79                            | 1: 4,13 = | 2294,600 | 0,255           | 0,246                | 0,46         | 0,200                                      |
| 8,81                            | 1: 3,63 = | 2294,614 | 0,282           | 0,282                | 0,60         | 0,222                                      |

Tabelle XII

Werte zur graphischen Darstellung der Funktion  $\overline{\Delta R_{Mo}} + \Delta R_{Te} = f( Te:Mo )$

Azidifikation 1,00 (  $p_H = 6,2$  )

| $\frac{C_{Mo}}{10^{-3}}$        | Te : Mo           | $R_O$    | $\Delta R_{Mo}$ | $\overline{\Delta R_{Mo}} + \Delta R_{Te}$ |
|---------------------------------|-------------------|----------|-----------------|--------------------------------------------|
| $\frac{\text{Mole}}{1000gH_2O}$ |                   | Ohm      | Ohm             | Ohm                                        |
| 9,46                            | 1:19,67 = 0,05084 | 2294,669 | 0,359           | 0,300                                      |
| 9,25                            | 1:17,05 = 0,05865 | 2294,623 | 0,332           | 0,291                                      |
| 8,95                            | 1:12,97 = 0,07818 | 2294,673 | 0,273           | 0,273                                      |
| 9,38                            | 1:10,70 = 0,09360 | 2294,654 | 0,350           | 0,264                                      |
| 9,18                            | 1: 9,47 = 0,10560 | 2294,664 | 0,332           | 0,259                                      |
| 8,88                            | 1: 8,53 = 0,11720 | 2294,625 | 0,332           | 0,263                                      |
| 8,83                            | 1: 7,75 = 0,12900 | 2294,716 | 0,330           | 0,268                                      |
| 9,18                            | 1: 7,31 = 0,13680 | 2294,678 | 0,332           | 0,277                                      |
| 8,92                            | 1: 7,11 = 0,14060 | 2294,670 | 0,335           | 0,273                                      |
| 8,89                            | 1: 6,79 = 0,14710 | 2294,668 | 0,332           | 0,254                                      |
| 9,28                            | 1: 6,39 = 0,15650 | 2294,675 | 0,334           | 0,241                                      |
| 9,18                            | 1: 6,09 = 0,16420 | 2294,672 | 0,330           | 0,241                                      |
| 8,87                            | 1: 5,12 = 0,19530 | 2294,663 | 0,336           | 0,264                                      |
| 9,25                            | 1: 4,26 = 0,23470 | 2294,651 | 0,337           | 0,286                                      |
| 8,84                            | 1: 4,06 = 0,24610 | 2294,673 | 0,341           | 0,291                                      |
| 9,13                            | 1: 3,64 = 0,27480 | 2294,619 | 0,350           | 0,309                                      |

Die vorliegende Dissertation wurde von Juli 1962 bis  
Dezember 1963 im Institut für Anorganische Chemie  
der Freien Universität Berlin unter Leitung von  
Herrn Professor Dr.K.F.Jahr durchgeführt.

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Professor Dr.  
K.F.Jahr danke ich herzlich für die Unterstützung  
bei der Durchführung der Arbeit.

Auch Herrn Dr.J.Fuchs danke ich für viele wertvolle  
Hinweise.

## Lebenslauf

Als Tochter des Architekten Richard Schroth und seiner Ehefrau Margarete wurde ich, Helga Margarete Schroth, am 28. April 1936 in Berlin geboren. Nach der Einschulung im September 1942 besuchte ich die 27. Volksschule in Berlin-Mitte, die Gemeindeschule in Neu-Kaliß/Mecklenburg, die Geschwister Scholl-Oberschule in Berlin-Mitte und die Hildegard Wegscheider-Schule in Berlin-Grünwald, in der ich am 2. März 1955 meine Reifeprüfung bestand. Am 17. Mai 1955 wurde ich an der Freien Universität Berlin immatrikuliert, legte im Mai 1958 meine Diplomvorprüfung und im Mai 1961 die Diplomhauptprüfung in Chemie ab. Meine Diplomarbeit "Salzkryoskopische Untersuchungen über den Kondensationsgrad des Natriummetavanadates" fertigte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K.F. Jahr im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität an. Seit Juli 1962 bin ich in diesem Institut mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation beschäftigt.





